



**MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE**  
**2016/2017**

**Reprocessamento de lamas estéreis para recuperação  
de Calcopirite**

**CLÁUDIA PATRICIA DA CRUZ FERREIRA**

Dissertação submetida para obtenção de grau de  
**MESTRE EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE**

**Orientadores:**

Professor Doutor Mário Rui Machado Leite  
Professora Doutora Aurora Magalhães Futuro Silva



## Agradecimentos

Antes de mais, quero agradecer ao Professor Machado Leite pela partilha dos seus conhecimentos ilimitados, pelas críticas e sugestões em todas as fases do trabalho, pelos desafios propostos e sobretudo pela paciência demonstrada ao longo destes meses. Os conhecimentos que me transmitiu foram importantes para o desenvolvimento desta dissertação e para o meu desenvolvimento pessoal como futura Eng<sup>a</sup> de Minas.

À Professora Aurora Futuro pela sugestão inicial do tema, pelo apoio, encorajamento e confiança demonstrada ao longo dos meus anos como estudante, foi sem dúvida essencial e marcante nesta etapa da minha vida.

Ao “projeto” NewOres pelo financiamento e pela possibilidade de me incluir neste estudo.

À empresa Almonty industries por disponibilizar as amostras necessárias e pelas sugestões ao longo da realização deste trabalho.

Ao LNEG, por me ter permitido desenvolver a minha tese em ambiente laboratorial.

À Eng<sup>a</sup> Ana Botelho pelos conselhos práticos/teóricos no decorrer do trabalho laboratorial e pelo seu apoio e sugestões.

Ao Rui Sousa, que apesar das suas constantes chamadas de atenção foi fundamental para a realização deste trabalho. Agradeço toda a orientação, partilha de conhecimentos e apoio constante. Foi um privilégio trabalhar contigo.

A todos os colaboradores do LNEG que contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus pais, José e Rosa, que sempre batalharam para que tivesse um futuro melhor, apoiaram e acreditaram que eu podia ser o que quisesse. A vocês, que sempre tiveram presentes em todas as fases da minha vida, e que apesar de durante estes anos não vos ter dado a atenção que mereciam sempre me ajudaram sem pedir nada em troca, Obrigado.

Ao meu irmão, Carlos, que sempre foi um pilar na minha vida e fez de tudo para que nada me faltasse, és sem dúvida o meu melhor amigo e sei que para qualquer lado que vá posso contar contigo.

À minha amiga e companheira de curso, Dayane, agradeço sobretudo pela tua amizade. Posso afirmar que foste das pessoas que mais acreditou em mim e nas minhas capacidades. Obrigado pela companhia nas noites de estudo, pelas saídas, e principalmente por nunca te “chateares a sério” com as nossas discussões. A tua amizade será para sempre, xuxu denguinha.

A todas as minhas amigas, Bárbara, Lúcia, Joana, Sofia, Filipa, obrigado por me apoiarem, me distraírem, mas principalmente por me ouvirem falar vezes sem conta sobre este trabalho.

À Ilda e ao Fernando, à minha 2<sup>a</sup> família, que sempre estiveram disponíveis ao longo destes anos para me ajudar. Obrigado pelo vosso apoio e carinho.

Finalmente, agradeço à minha cara metade, João. São poucas as palavras que possam descrever o quanto estou grata pelo teu apoio. Obrigada por me “abrires os olhos” sempre que precisei, por mais que custasse sempre foste sincero e bastante crítico, pois acreditas que com trabalho sou capaz de tudo. Foste e és, fundamental na minha vida. Obrigada por me azucrinares, mas sobretudo obrigada por me aqueceres o meu coração nestes últimos anos. “O teu amor eleva-me como o hélio.”



## Resumo

Esta dissertação tem como principal objetivo analisar a viabilidade do reaproveitamento de metais contidos nos estéreis depositados na barragem de lamas da mina da Panasqueira. O trabalho aqui apresentado foi realizado no âmbito do projeto NewOres, compilando e utilizando como base os métodos e conclusões retiradas em estudos anteriores.

As amostras cedidas pela empresa concessionária da mina da Panasqueira foram alvo de diversos estudos. Após homogeneização das amostras recebidas, procedeu-se à sua análise granulométrica e mineralógica. De seguida foram realizados uma serie de ensaios exploratórios para recuperação de cobre, nos quais foram analisadas as principais variáveis intervenientes no processo de flutuação – pH, dosagem de depressor e coletor. Definida as melhores condições de flutuação foi realizado um plano experimental fatorial, definiu-se como condições ótimas, flutuação a pH=10, com dosagens de 400 g/t e 15 g/t de depressor e coletor, respetivamente.

Os resultados obtidos permitiram concluir que é possível produzir um concentrado de cobre, mas os elevados teores em zinco e arsénio poderão prejudicar os estágios de apuramento subsequentes. Nesse sentido, surgiu a necessidade de realizar um estudo cinético de flutuação, de forma a verificar as diferenças de comportamento entre Calcopirite, Blenda e Arsenopirite. Os resultados experimentais permitiram o ajuste de um modelo a várias famílias, do tipo Fast & Slow com recuperação limite, a partir do qual foi possível constatar que a velocidade de flutuação da calcopirite é superior às da blenda e da arsenopirite, o que demonstra que a flutuação decorreu de acordo com o pretendido.

De seguida, foi realizado um estudo da fase de apuramento, com o objetivo de comprovar a possibilidade de aumentar consideravelmente o teor do concentrado. No entanto, apenas foi alcançado um valor máximo de 5,96% Cu.

Para encontrar a razão para a ineficiência dos estágios de apuramento, foram realizados novos ensaios com estágio de “scrubbing”, adição de sulfito, a adição de EDTA, a adição de um novo coletor e um novo espumante. Da nova etapa de trabalho, foi possível concluir que a limpeza das superfícies das partículas, através do desgaste com as esferas cerâmicas no “scrubbing”, o controlo do Eh da polpa com a adição de sulfito e a adição de EDTA para controlar a presença dos iões metálicos na polpa, não contribuíram significativamente para melhorar a seletividade do processo de flutuação. Este facto também contribui para a hipótese de se estar em presença de uma superativação dos sulfuretos, devido ao prolongado período que estes permaneceram rodeados por água ácida intersticial no interior da barragem de lamas. Deverá ser, certamente, esta superativação que impede a depressão da blenda e da arsenopirite durante a flutuação, permitindo assim que estes apresentem condições de flutuabilidade a pH alcalino



## Abstract

This thesis has as main objective to analyze the viability of the reuse of useful ore, contained in the waste materials from the mud dam of the Panasqueira mine. This work was developed under the scope of NewOres project, compiling and using its methods and conclusion as a start point.

Samples provided by Panasqueira mine were subject of several studies, after homogenization, its granulometric and mineralogical analysis was done. Then, series of exploratory flotation tests for copper recovery were carried out, in which the main variables involved in the flotation - pH, depressant and collector dosage were tested. With the results obtained, a factorial experimental plan was defined, with pH, depressant and collector. It was defined as optimum conditions for flotation the pH 10, with dosages of 400 g/t and 15 g/t of depressant and collector, respectively

The results showed that it is possible to produce a copper concentrate, however the high levels of zinc and arsenic could affect the elution stages. In this sense, there was the need to perform a kinetic study of flotation, in order to verify the behavior differences between chalcopyrite, spharelite and arsenopyrite. The experimental results allowed the adjustment of the Fast & Slow model with limit recovery, in which it was possible to verify that the flotation velocity of the chalcopyrite is superior to the spharelite and arsenopyrite, which shows that the flotation is taking place according to the intended.

Afterwards, a study of the clearance phase was performed, in order to increase the content of the concentrate. However, only a maximum value of 5.96% Cu was achieved.

Finally, more tests were developed in an attempt to find the reason for the inefficiency of the clearance stages, by testing a scrubbing stage, the addition of sulfite, the addition of EDTA and a new Aerofloat 238 and sparkling Aerofroth65. From this last study phase, it was concluded that the cleaning of the surfaces by scrubbing, the control of the pulp Eh with addition of sulfite and the addition of EDTA to control the presence of the metal ions in the pulp did not contribute significantly to improve the selectivity of the flotation process. This fact leads us to believe that we are facing an overactivation of the sulphides due to its long residence with acidic interstitial water in the dam. This over activation must certainly be what prevents zinc and arsenopyrite depression during flotation, causing these to fluctuate at alkaline pH.





# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Considerações iniciais .....	1
1.2. Objetivo de estudo.....	3
1.3. Organização do trabalho.....	3
2. Estado de arte .....	5
2.1. Introdução à Flutuação .....	5
2.2. Propriedades das interfaces .....	6
2.3. Processos de flutuação .....	8
2.4. Flutuação por espumas .....	9
2.5. Componentes do sistema de Flutuação por espumas .....	10
2.6. Cinética da flutuação.....	13
3. Enquadramento Geográfico.....	17
4. Geologia .....	19
4.1. Filões Mineralizados .....	20
4.2. Mineralogia .....	21
5. Trabalhos realizados anteriormente.....	23
6. Análise granulométrica do minério .....	27
7. Análise química do minério .....	31
8. Análise mineralógica do minério .....	35
9. Ensaaios experimentais .....	37
9.1. Ensaaios exploratórios 1ª Fase .....	37
9.1.1 Apreciação dos resultados dos ensaios da 1ª fase .....	44
9.2. Ensaaios Exploratórios 2ª Fase .....	46
9.2.1 Apreciação dos resultados dos ensaios da 2ª fase .....	51
9.3. Ensaaios Exploratórios 3ª Fase (fatorial) .....	52
9.3.1 Apreciação dos resultados dos ensaios da 3ª fase .....	54
10. Estudo cinética da Flutuação.....	56
11. Estudo do apuramento.....	63
11.1 Ensaio com 1 estágio de Apuramento .....	63
11.2 Ensaio com 2 estágios de Apuramento .....	67
11.3 Conclusões do estágio de Apuramento .....	68

12.	Considerações finais.....	71
12.1	Possível influência de elevado grau de oxidação dos sulfuretos.....	73
12.2	Possível influência de um excesso de iões metálicos na polpa .....	76
13.	Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros .....	79
14.	Referências Bibliográficas .....	83
15.	Anexos.....	85

## Lista de Figuras

Figura 1 Ângulo de contacto (Fuerstenau, 1985) .....	5
Figura 2 Classificação das espécies consoante o seu ângulo de contacto (Elena,2016) .....	6
Figura 3 Representação esquemática da dupla camada elétrica: a) carga superficial, b) camada de Stern; c) camada difusa de contra-íões (Fuerstenau et al.,1985).....	7
Figura 4 Exemplo de alguns tipos de flutuação .....	9
Figura 5 Exemplo de uma célula de flutuação. (Kramer et al.,2012).....	10
Figura 6 Análise de sensibilidade aos parâmetros: a)análise de sensibilidade; b) ampliação de a). .....	16
Figura 7 Localização Geográfica das Minas da Panasqueira .....	17
Figura 8 Vista aérea da Barragem 2A (Machado Leite 2017).....	17
Figura 9 Divisão na zona dos xistos mosqueados e dos xistos não mosqueados .....	19
Figura 10 Filões de quartzo sub-horizontais - Rabo de Enguia (Noronha, s/data).....	20
Figura 11 Filão da Mina da Panasqueira com presença de volframite (Noronha, s/data).....	21
Figura 12 Diagrama do circuito de lamas da Lavaria da Barroca Grande - Mina da Panasqueira (Botelho, 1994). .....	23
Figura 13 Curva granulométrica .....	28
Figura 14 Distribuição mássica das diferentes classes de calibre .....	28
Figura 15 Cyclosizer existente nas instalações do LNEG – São Mamede Infesta .....	31
Figura 16 Teor dos metais nas diferentes classes de calibre .....	33
Figura 17 Distribuição dos metais Cu, Zn e As nas diferentes classes de calibre.....	34
Figura 18 Análise mineralógica da classe > 0,075 mm.....	35
Figura 19 Análise mineralógica da classe 0,044 mm/ 0,024 mm.....	36
Figura 20 Análise mineralógica da classe 0,017 mm/ 0,013 mm.....	36
Figura 21 Esquema do ensaio de Flutuação 1ª fase.....	39
Figura 22 Equipamentos utilizados e principais fases do procedimento aplicado. ....	40
Figura 23 Recuperação dos diferentes metais obtidos no concentrado de cobre dos ensaios da 1ª fase .....	44
Figura 24 Recuperação dos diferentes metais obtidos no concentrado de zinco dos ensaios da 1ª fase .....	44
Figura 25 Teor de Cobre obtido nos ensaios da 1ª fase.....	44
Figura 26 Análise dos resultados da 1ª fase: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação ..	45
Figura 27 Esquema dos ensaios de flutuação da 2ª fase.....	47
Figura 28. (1) - Momento em que se inicia a entrada de ar na célula promovida pela pressão negativa gerada na parte inferior do impulsor, (2) - Formação de espumas. ....	48

Figura 29 Análise dos resultados da 2ª fase: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação ..	51
Figura 30 Plano fatorial realizado na 3ª fase dos ensaios.....	52
Figura 31 Esquema dos ensaios de flutuação da 3ª fase.....	53
Figura 32 1- Concentrado de cobre flutuado no 1º minuto, 2- Concentrado de Cobre flutuado nos 3 minutos seguintes, 3- Colchão de espumas, 4- Extração das espumas .....	53
Figura 33 Análise dos resultados da 3ª fase: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação ..	55
Figura 34 Evolução do teor e recuperação ao longo do tempo .....	57
Figura 35 Ajuste do Modelo Fast & Slow para Cobre, Zinco e Arsénio .....	59
Figura 36 Esquema dos ensaios de Flutuação com 1 apuramento. ....	64
Figura 37 Imagens tiradas durante o ensaio de apuramento com 1 estágio de apuramento.....	65
Figura 38 Análise dos resultados da fase com 1 apuramento e o melhor ensaio das fases anteriores: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação.....	66
Figura 39 Esquema dos ensaios de flutuação com 2 apuramentos.....	67
Figura 40 Análise dos resultados dos ensaios com 1 e 2 estágios de apuramento e o melhor ensaios das fases anteriores: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação.....	68
Figura 41 Amostra inicial desenlameada; Amostra ao fim de 3 meses desenlameada– possível verificar a oxidação da amostra.....	72
Figura 42 Esquema dos ensaios de flutuação com nova amostra.....	73
Figura 43 Diagrama Eh -pH para a calcopirite em soluções aquosas com sulfuretos elementares como fase metastável. As linhas sólidas correspondem às espécies dissolvidas a $10^{-4}$ mol/L. Os pontos projetados mostram os limites superior e inferior da flutuação sem coletores da calcopirite. Fonte: Sun(1990), Feng(1989) e Thahar(1984) .....	74
Figura 44 Diagrama Eh-pH para a arsenopirite em soluções aquosas com sulfuretos elementares como fase metastável. As linhas de equilíbrio correspondem às espécies dissolvidas a $10^{-4}$ mol/L. Os pontos projetados mostram os limites superior e inferior da flutuação sem coletores da arsenopirite (Sun,1990) .....	75
Figura 45 Diagrama Eh-pH para a blenda (Wang,2011).....	75
Figura 46 Diagrama de Mayer dos ensaios finais .....	77
Figura 47 Índices de Concentração obtidos num ensaio de flutuação com dois estágios de apuramento (Pn18).....	81
Figura 48 Distribuição de Cobre nos diferentes ensaios da 2ª fase.....	85
Figura 49- Recuperação de cobre, zinco e arsénio no concentrado cumulado de cobre – 2ª fase85	
Figura 50 Comparação do teor em cobre obtido nos ensaios de 2ª fase.....	85
Figura 51 Distribuição de Cobre nos ensaios da 3ª fase.....	86
Figura 52 Recuperação de cobre, zinco e arsénio no concentrado cumulado de cobre dos ensaios da 3ª fase .....	86
Figura 53 Teor de Cobre obtidos nos ensaios da 3ª fase .....	86

Figura 54 Percentagem de lamas extraída nos ensaios da 1ª fase .....	87
Figura 55 Percentagem de lamas extraída nos ensaios da 2ª fase .....	87
Figura 56 Curvas granulométricas dos 4 lotes analisados no granulómetro laser .....	88



## ***Lista de Tabelas***

Tabela 1 Valores utilizados na análise de sensibilidade dos parâmetros .....	16
Tabela 2 Teores de Cu, Zn e As das amostras de lamas da Lavaria da Barroca Grande .....	23
Tabela 3 Teores de Cu, Zn e As nas amostras de estéreis de lamas .....	24
Tabela 4 Teores de Cu, Zn e As determinados pelo LNEG nas amostras cedidas da Mina da Panasqueira .....	24
Tabela 5 Distribuição de calibres .....	28
Tabela 6 Dimensões limite de separação dos vários hidrociclones.....	31
Tabela 7 Condições de ensaio no Cyclosizer .....	32
Tabela 8 Resultados obtidos para o calibre de corte pelo fator de correção de cada hidrociclone do Cyclosizer.....	32
Tabela 9 Reagentes utilizados na flutuação .....	38
Tabela 10 - Descrição dos ensaios realizados na 1ª fase .....	41
Tabela 11 Condições para flutuação do Cobre para os ensaios da 1ª fase .....	42
Tabela 12 Condições para flutuação do Zinco .....	42
Tabela 13 Síntese dos resultados obtidos nos ensaios de flutuação da 1ª fase.....	43
Tabela 14 Síntese dos resultados dos concentrados de blenda dos ensaios de flutuação 1ª fase	43
Tabela 15 Descrição dos ensaios realizados na 2ª fase .....	48
Tabela 16 Condições dos ensaios da 2ª fase para flutuação de Cobre .....	50
Tabela 17 Síntese dos resultados obtidos nos ensaios de flutuação da 2ª fase.....	50
Tabela 18 Síntese dos resultados obtidos nos ensaios realizados na 3ª fase .....	54
Tabela 19 Síntese dos resultados do ensaio da cinética .....	57
Tabela 20 Parâmetros obtidos pela ferramenta “solver” de modo a obter um valor mínimo entre a recuperação esperada e a obtida com as condições indicadas na tabela.....	59
Tabela 21 Síntese dos resultados dos ensaios com um estágio de apuramento.....	65
Tabela 22 Síntese dos resultados obtidos com dois estágios de apuramento .....	67
Tabela 23 Síntese dos resultados do ensaio com adição de sulfito .....	76
Tabela 24 Síntese dos resultados obtidos no ensaio de flutuação com adição de EDTA e "scrubbing" .....	77





## Notação e Glossário

$a$  – Teor de alimentação

$A$  – Massa de alimentação

$c$  – Teor de concentrado

$C$  – Massa do concentrado

Conc1 – 1º Concentrado de Cobre obtido na flutuação

Conc2 – Total em cobre obtido pela junção dos dois concentrados de cobre obtidos.

$f_1$  – Fator de correção em função temperatura

$f_2$  – Fator de correção em função da massa específica

$f_3$  – Fator corretor em função do caudal

$f_4$  – Fator corretor em função do tempo de elutriação

$F_i$  – Percentagem de partículas da família  $i$

$F_F$  – Fração de material com velocidade de flutuação elevada

$F_S$  – Fração de material com velocidade de flutuação lenta

$K_F$  – Constante cinética da velocidade de flutuação mais rápida

$K_S$  – Constante cinética da velocidade de flutuação mais lenta

$m$  – Massa flutuável

$m_0$  – Massa inicial da componente flutuável

PDI – Potencial-determining ions

$R_\infty$  – Recuperação limite

## Letras Gregas

$\rho$  – Recuperação

$\Upsilon$  – Tensão interfacial

$\Upsilon_{SG}$  – Tensão entre a fase sólida e fase gasosa

$\Upsilon_{SL}$  – Tensão entre a fase sólida e fase líquida

YLG – Tensão entre a fase líquida e fase gasosa

## Lista de Siglas e Abreviaturas

Ag – Prata

As - Arsénio

Bi – Bismuto

Cu - Cobre

CuSO<sub>4</sub> – Sulfato de Cobre

CXG – Complexo Xisto – grauváquico

ENE – Este-Noroeste

LCS – Late carbonate stage

LNEG – Laboratório Nacional De Energia e Geologia

MSS – Main sulphide stage

NE – Nordeste

OSS – Oxide silicate stage

PAS – Pyrrhotite alteration stage

Pb – Chumbo

QI – Quartzo leitoso

QII – Quartzo límpido

QIII – Quartzo euédrico geralmente preenchendo vazios

Rec – Recuperação (razão entre a massa de substância útil obtida nos concentrados e a existente no minério tal-qual)

Rp – Rendimento Ponderal (razão entre a massa de concentrado obtida e a massa de minério tal-qual - a alimentação)

SW – Sudoeste

WO<sub>3</sub> – Tungsténio, na forma de óxido túngstico

WSW – Oeste-Sudoeste

ZCI – Zona Centro Ibérica

Zn - Zinco

ZnSO<sub>4</sub> – Sulfato de Zinco



# 1. Introdução

Na presente dissertação foi estudado o reaproveitamento de metais contidos nos estéreis depositados na barragem de lamas da mina da Panasqueira e foi elaborada para cumprir os requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente, tendo sido realizada em ambiente laboratorial (Laboratorial Nacional de Energia e Geologia) sob orientação dos Professores Mário Machado Leite e Aurora Futuro da Silva, do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

## 1.1. Considerações iniciais

Desde os nossos antepassados que a exploração dos recursos minerais teve um enorme contributo para a evolução da civilização humana. Devido à crescente necessidade do Homem de obter matérias-primas, essa exploração continua a ser indispensável para suportar o crescimento económico. Com a evolução, o homem tem vindo a aperfeiçoar as técnicas de extração e de processamento de minérios; todavia, porque os minérios explorados possuem teores médios muito baixos, grandes quantidades de rejeitados (gangas) são acomodados em escombreyas de calibres graúdos e os materiais mais finos em barragens de lamas. Estes escombros são constituídos por minérios de mais baixo teor que os originalmente explorados, porque a esses foram retirados os minerais úteis, restando nas escombreyas e nas barragens os minerais que o processamento não foi capaz de recuperar devido às ineficiências intrínsecas da tecnologia que, mesmo tendo evoluído substancialmente, continua a estar distante da eficiência absoluta. É assim de esperar que, em particular nas barragens de lamas (finos calibres, de mais difícil recuperação), possam existir acumulações de minerais portadores de elementos úteis que em determinado momento propício podem suportar projetos que visem a sua recuperação económica.

Por outro lado, essas escombreyas costumam possuir teores significativos de sulfuretos metálicos (aliás, portadores de metais úteis, como no caso que se estuda neste trabalho) que, pela sua instabilidade no meio exógeno, constituem, por vezes, uma fonte de contaminação devido à formação de drenados ácidos que podem contaminar água e solos.

Com o avanço da exploração, a deposição das lamas ao longo do tempo aumenta, podendo provocar problemas de armazenamento e estabilidade química a longo prazo. Uma das soluções para diminuir este problema passa pelo retratamento das escombreyas e das lamas para remoção dos minerais portadores de metais úteis. Esta solução, para além de atenuar o impacto ambiental, pode ser um benefício socioeconómico para a empresa. Os resíduos depositados nas escombreyas

podem apresentar um teor apelativo em metais, e tecnologias mais recentes e eficazes podem conduzir ao aproveitamento de materiais que no passado foram rejeitados. Haverá, contudo, que levar em linha de conta que os materiais acumulados já foram processados e têm longos tempos de residência em ambiente oxidante que os terá alterado, ou mesmo modificado quimicamente, situação que se poderá traduzir em dificuldades acrescidas no processo de retratamento.

Estas razões aconselham sempre à realização de Ensaaios Laboratoriais para determinação das condições em que o processamento pode desenvolver-se. Tanto quanto é do nosso conhecimento, as lamas finas armazenadas em barragem, que resultaram do processamento dos minérios explorados na mina da Panasqueira, foram já alvo de, pelo menos, dois estudos de viabilidade técnica, tendo sido aplicadas várias metodologias de processamento, a saber:

1. No fim dos anos 80 e início da década de 90 do século XX foi cofinanciado pela Comissão Europeia, sob o contrato MA2M-0034, um projeto de investigação sistemática do tema de recuperação de metais a partir desses rejeitados. Pelo nosso conhecimento, este terá sido o primeiro caso de estudo realizado. Na altura, testaram-se em paralelo, amostras da primitiva Barragem, localmente designada como Barragem 1 e dos chamados “estéreis de produção corrente”. Os resultados dos ensaios de flutuação efetuados indicaram que é mais difícil e menos eficaz o tratamento dos estéreis da barragem de lamas do que os de produção corrente, provavelmente devido ao grau de alteração daqueles.
2. Mais recentemente, em 2013-2015, um projeto pedido pela BERALT ao LNEG incidiu sobre 2 amostras da atual Barragem 2A, colhidas com ferramentas manuais à superfície, em local afastado da posição em que se encontravam a descarregar na altura os tubos de polpas rejeitadas.
3. O plano de investigação do projeto NewOres, financiado pelo programa ERA-MIN-“NewOres – Development of new models for the genesis of Rare Metal (W, Sn, Nb, Ta, Li) ore deposits from the European Variscan Belt and valorization of low grade and fine-grained ore and mine tailings”, ainda em execução, inclui como objetivo de trabalho voltar ao estudo da viabilidade técnica de recuperação de sulfuretos de Cobre a partir da Barragem 2A, agora utilizando amostras colhidas a uma profundidade de cerca de 5 m, durante a realização de uma campanha de sondagens destinada a estimar as reservas de material armazenado nessa estrutura. O presente projeto de Mestrado beneficiou da possibilidade de decorrer no âmbito do projeto NewOres e a presente dissertação incide sobre o estudo de recuperação de calcopirite nas amostras recolhidas e disponibilizadas pela empresa.

## 1.2. Objetivo do estudo

Este trabalho foi realizado utilizando amostras de estéreis de calibre fino gerados no processo de tratamento de minérios da Lavaria da Barroca Grande da mina da Panasqueira, colhidas na barragem de lamas designada por Barragem 2A, localizada no concelho de Covilhã, distrito de Castelo Branco, Portugal, cujas características serão oportunamente à frente apresentadas.

As amostras foram recolhidas e cedidas pela empresa ALMONTY INDUSTRIES, empresa concessionária das minas da Panasqueira, para a realização dos diversos estudos e ensaios.

## 1.3. Organização do trabalho

No primeiro capítulo apresenta-se uma breve introdução ao tema da tese e também os principais objetivos e condições em que foi executado este estudo.

Uma vez que o objetivo principal desta dissertação é estudar a possibilidade de reaproveitamento dos minerais contidos nos estéreis da barragem de lamas da mina da Panasqueira a partir de processos de flutuação por espumas, o segundo capítulo dedica-se a uma breve introdução à tecnologia da flutuação, passando em revista aos aspetos relevantes da aplicação prática da tecnologia.

O terceiro capítulo refere-se ao enquadramento geográfico, seguindo-se no quarto capítulo uma breve referência à geologia e mineralogia do Jazigo da Panasqueira, realçando os aspetos mais diretamente influentes na conceção do diagrama de processamento.

O quinto capítulo é um breve resumo de estudos efetuados anteriormente com objetivos similares aos do presente trabalho e incidindo sobre o mesmo tipo de rejeitados armazenados em barragem, na sua maioria lamas de calibre inferior a 0,075 mm.

O sexto capítulo diz respeito ao início do trabalho laboratorial e consistiu em efetuar um estudo granulométrico do material que está a ser depositado na barragem de Lamas 2A na Barroca Grande, mina da Panasqueira, sendo o sétimo e o oitavo capítulos dedicados, respetivamente, às análises química e mineralógica.

No nono capítulo apresentam-se as metodologias utilizadas durante os ensaios de laboratório e os resultados obtidos, sendo o décimo capítulo destinado à apresentação do estudo de aplicação de um modelo cinético aos resultados experimentais encontrados, mostrando a sua importância e adequação para quantificar os comportamentos dos três sulfuretos, presentes no sistema mineral, durante o processo, aferindo as diferenças de recuperação dos metais e dos respetivos teores no concentrado.

O décimo primeiro capítulo é destinado à procura das condições operatórias que permitam elevar o teor em cobre do concentrado de calcopirite.

No décimo segundo capítulo são tecidas as considerações finais sobre o trabalho realizado, apresentado as conclusões finais e perspectivas para trabalhos futuros no décimo terceiro capítulo



## 2. Estado de arte

### 2.1. Introdução à Flutuação

O processo de flutuação é um processo físico-químico de separação de sólidos, com calibre inferior a 0,3 mm e superior a 0,010 mm, que envolve a agregação de bolhas de ar e partículas minerais num meio aquoso e a sua ascensão até a superfície. Partículas grosseiras são de difícil ascensão, enquanto partículas com calibre inferior a 0,010 mm provocam ineficiência no processo de flutuação, uma vez que a probabilidade de colisão entre a bolha e a partícula é reduzida. Estas partículas ultrafinas podem ainda ter arrastamento indiferenciado no concentrado, reduzindo a seletividade do processo. Um dos parâmetros importantes no processo é o grau de molhabilidade da superfície das partículas. Este é responsável pela seletividade do processo uma vez que esta vai depender da facilidade com que as partículas se agregam ou aderem às bolhas de ar. Assim sendo, é possível classificar as partículas segundo a sua afinidade para a água como hidrofóbicas – as espécies minerais apresentam pouca afinidade para a água e por isso aderem a bolhas de ar – ou hidrófilas – as espécies minerais são facilmente molháveis, permanecendo na água e não aderem às bolhas de ar.

Quando a espécie mineral é hidrofóbica, a adesão a uma bolha de água é medida pelo valor do ângulo de contacto,  $\theta$ , que se desenvolve num ponto de contato entre 3 fases, líquido-sólido-gás, como é possível observar na Figura 1.

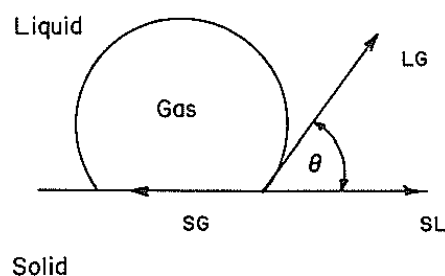


Figura 1 Ângulo de contacto (Fuerstenau et al., 1985)

Para que se dê o equilíbrio das tensões interfaciais sólido-gás ( $\gamma_{SG}$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e líquido-gás ( $\gamma_{LG}$ ) é necessário cumprir a seguinte condição:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

*Equação 1*

Assim sendo, as partículas hidrófobas aderem às interfaces ar-água das bolhas e são impulsionadas até a superfície, enquanto as hidrófilas permanecem na água. Segundo a Figura 2, podemos verificar que, quanto maior o ângulo de contato, mais hidrofóbicas são as partículas. É importante frisar que os sulfuretos são fortemente hidrofóbicos; daí este parâmetro ser muito importante na flutuação de sulfuretos.

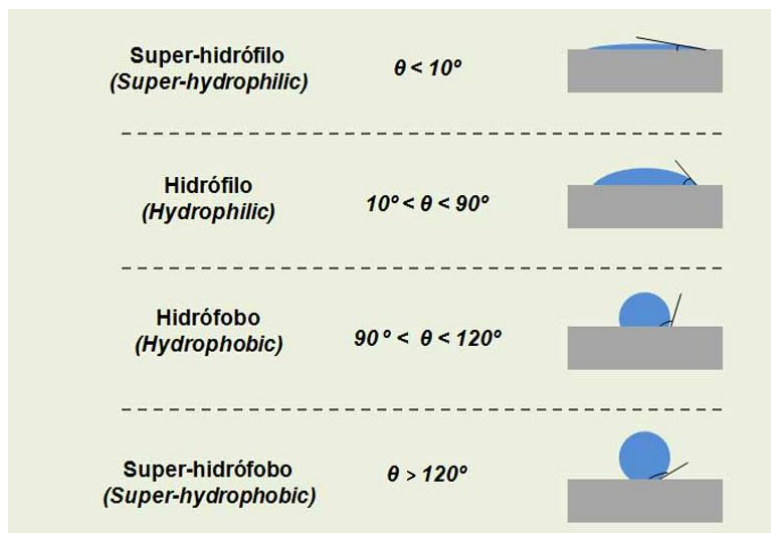


Figura 2 Classificação das espécies consoante o seu ângulo de contacto (Elena,2016)

## 2.2. Propriedades das interfaces

Existem três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso. Destes três estados é possível obter cinco tipos de interface presentes no sistema de flutuação (Neto, 2012):

- Sólido/Sólido – a partícula mineral é recoberta por partículas finas de outra espécie mineral devido a atrações físicas, electrostática, magnética ou outra;
- Sólido/Líquido – a partícula mineral encontra-se imersa no meio aquoso;
- Sólido/Gás – a partícula mineral num meio líquido adere a uma bolha de gás; no momento da adesão, a película líquida que circunda a bolha sofre uma redução de espessura até à rutura;
- Líquido/Líquido – ocorre entre líquidos imiscíveis;
- Líquido/Gás – uma bolha de ar encontra-se imersa no meio aquoso.

Se as forças que seguram um átomo na rede do mineral (quando à superfície de uma partícula) forem inferiores à força que o tentam desligar da interface, esse átomo migrará do sólido para a uma carga superficial na partícula. Este processo origina uma diferença de potencial relativamente

fase líquida, desenvolvendo-se, em consequência, uma carga superficial na partícula. Esta carga superficial da partícula vai atrair para essa superfície iões disponíveis na fase aquosa, originando uma diferença de potencial relativamente ao meio aquoso, que se irá esbatendo com a distância à partícula. Para compensação do equilíbrio do sistema, igual carga iónica vai-se desenvolver na fase aquosa, formando-se a dupla camada eléctrica.

O excesso de carga localizado na superfície do mineral é equilibrado por uma região difusa com carga igual, mas oposta no lado do líquido. A carga superficial e a região difusa constituem essa dupla camada eléctrica (Sousa, 2014). A carga eléctrica na superfície mineral pode ser devida a dissolução preferencial de iões superficiais, reacções químicas específicas ou a reacções de substituição directa de iões das redes cristalinas. A composição da dupla camada eléctrica é constituída pelos seguintes iões (Fuerstenau, 1985):

- iões adsorvidos pela superfície sólida, denominados como *potencial-determining ions* (PDI), normalmente iões  $H^+$ ,  $OH^-$  e iões insolúveis dos reagentes
- iões atraídos electrostaticamente que, não tendo afinidade química com a superfície do mineral, são adsorvidos por atração eletrostática designados *counter ions*. Permitem manter a condição de electroneutralidade do sistema. Estes *counter ions*, que não penetram na superfície mineral, formam a camada de Stern;
- iões que se afastam progressivamente da superfície do mineral devido ao movimento da partícula e formam a *diffuse layer*.

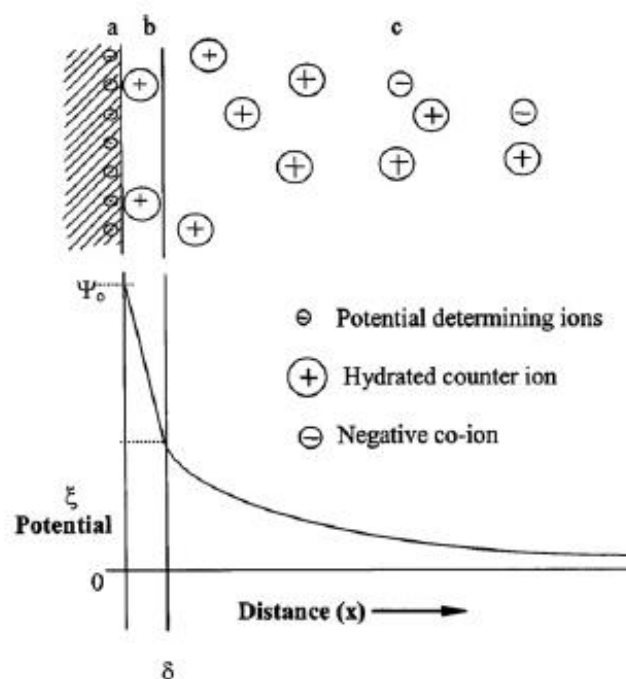


Figura 3 Representação esquemática da dupla camada eléctrica: a) carga superficial, b) camada de Stern; c) camada difusa de contra-íons (Fuerstenau et al., 1985).

A uma distância  $\delta$  da superfície do mineral encontra-se a camada de Stern, a qual é determinada pelo raio dos iões (Figura 3).

A diferença de potencial diminui à medida que aumenta a distância à partícula. A diferença de potencial medida num plano hipotético, que representa a distância mais próxima da partícula que contém os contra-íões intimamente ligados à sua superfície, é designada como o potencial zeta  $\zeta$ . Quando a partícula está em movimento, esse plano diferencia os iões que acompanham mais proximamente a deslocação da partícula e os que se dispersam na camada difusa no meio aquoso, razão pela qual esse plano é designado *shear plane* (plano de corte) e corresponde ao ponto em que é medido o potencial zeta (Fuerstenau et al.,1985).

Essas medidas são feitas através de técnicas próprias (Fuerstenau et al.,1985) e o valor absoluto depende das condições do meio, nomeadamente do pH e concentração de reagentes electrolíticos presentes. Quando o potencial zeta de um sistema mineral é laboratorialmente determinável, é um indicador importante para aferir o grau de adsorção dos diversos reagentes, nomeadamente a escolha entre coletores aniónicos e catiónicos e a decisão sobre o pH de trabalho mais conveniente.

### 2.3. Processos de flutuação

O processo de flutuação ocorre geralmente nas interfaces água-ar, podendo também ocorrer em água-óleo; no entanto este último é pouco utilizado. Ao longo dos tempos têm sido estudadas as outras interfaces à procura de outras aplicações. Os principais processos de flutuação utilizados atualmente são:

**Flutuação por espumas** – É o processo mais utilizado e o mais importante. Neste tipo de flutuação, os minerais hidrofóbicos contidos no meio aquoso são coletados pelas bolhas de ar e arrastados até à superfície, onde são removidos por transbordo numa camada de espumas, enquanto os minerais hidrófilos permanecem na fase aquosa.

**Flutuação em película** – é o processo de separação de minerais através da interface água-ar. Os minerais são depositados na superfície da água; as partículas hidrófilas afundam e as partículas hidrofóbicas permanecem na superfície sem se molharem e são removidas por transbordo.

**Flutuação em óleo** – é o processo de separação de minerais através da interface água-óleo. As partículas são agitadas numa suspensão de água e óleo; após repouso dessa suspensão, as partículas hidrófilas afundam e as partículas hidrofóbicas concentram-se na interface água-óleo.

**Flutuação por carreamento** – é o processo de flutuação para recuperar partículas ultrafinas, utilizando minerais com granulometria grosseira hidrofóbicos. As partículas ultrafinas

hidrofóbicas aderem às partículas grosseiras, que são transportadas pelas bolhas de ar e são flutuadas.

**Eletroflutuação** – é o processo de flutuação onde as bolhas de gás são geradas pela decomposição eletroquímica da água.

**Flutuação em floco** – é o processo de flutuação utilizado para recuperação de partículas finas após a sua agregação seletiva. Esta agregação permite a formação de flocos que são flutuados de modo tradicional.



Figura 4 Exemplo de alguns tipos de flutuação

## 2.4. Flutuação por espumas

Como referido anteriormente, o processo de flutuação por espumas é o processo mais utilizado na concentração de sulfuretos e pode ser realizado de várias formas, como por flutuação direta, inversa, coletiva, seletiva e instantânea, sendo a mais usual a flutuação direta, na qual os minerais de interesse são flutuados e separados nas espumas; a ganga acompanha o fluxo da polpa.

O processo de flutuação deve ser antecedido de um estágio de moagem, realizado por via húmida de forma a reduzir o calibre e garantir a libertação necessária. Por fim é necessário acertar a diluição da polpa de forma a garantir que a percentagem de sólidos esteja entre 25 a 45%.

Após a realização destes estágios existem condições para iniciar o processo de flutuação por espumas. Procede-se então à adição de reagentes químicos que têm como principal objetivo modificar as superfícies dos minerais, dotando as partículas compostas por minerais úteis de propriedades que permitem a sua flutuação (coletores) e inibindo a flutuação das partículas maioritariamente constituídas por gangas (depressores). É ainda possível atuar na formação e

estrutura do colchão de espumas através da adição de espumante. O processo de adição de reagentes ocorre em condições de agitação, realizada durante tempo suficiente para se dar o contato entre os reagentes e as partículas. Este processo de adição de reagentes e agitação da polpa é denominado como condicionamento.

Terminado o condicionamento, procede-se à produção de bolhas gasosas no seio da polpa através da injeção de ar na célula, originando a colisão das partículas sólidas com as bolhas e a sucessiva adesão das partículas coletadas às bolhas. O processo termina com o transporte das bolhas até à superfície e com a drenagem através do leito de espumas com retorno de fase líquida à célula.

## 2.5. Componentes do sistema de flutuação por espumas

O processo de flutuação ocorre dentro da célula de flutuação, um equipamento bastante simples, constituído por um sistema de agitação e aerização e uma cuba de formato e volume variado, como é possível observar na Figura 5.

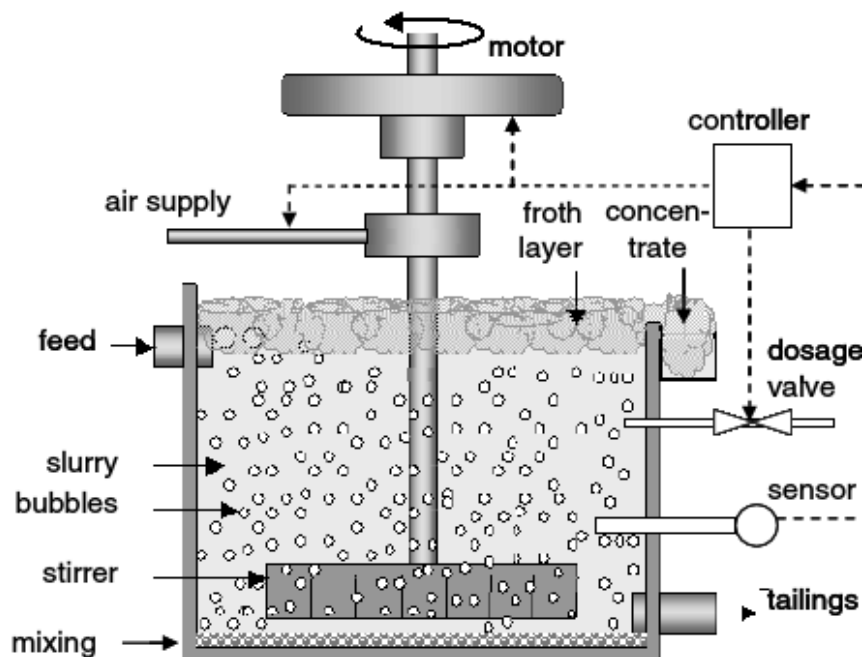


Figura 5 Exemplo de uma célula de flutuação. (Kramer et al.,2012)

Além do equipamento que pode ser observado na Figura 5 é importante referir outros parâmetros essenciais ao processo de flutuação, tais como:

A - Reagentes
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Coletor</li> <li>•Depressor</li> <li>•Espumante</li> <li>•Ativador</li> <li>•Floculante</li> <li>•Regulador</li> </ul>
B- Granulometria do minério
C - Água
D- Temperatura
E- Tempo de flutuação
F- Diluição da polpa

#### A- Reagentes:

- Coletor – Os coletores têm como principal função aumentar a hidrofobia natural das partículas minerais. São moléculas orgânicas constituídas por uma cadeia hidrocarbonatada, dominada por ligações covalentes, com um agrupamento molecular do tipo iónico, portanto dissociável em meio aquoso, no outro extremo, configuração que costuma ser designada não polar e tem maior afinidade para a fase gasosa. Os coletores estão divididos em coletores aniónicos e catiónicos quando as suas propriedades dependem do anião ou catião. O agrupamento iónico, polarizável, tem afinidades para se fixar à superfície do mineral, por adsorção ou reação química, enquanto a cadeia hidrocarbonatada se orienta para o líquido. Como a cadeia hidrocarbonatada, pelo seu carácter covalente, é hidrófoba, produz-se um revestimento da partícula que a torna menos molhável, permitindo a sua ligação à bolha de ar (Machado Leite, 1989)
- Depressor – Os depressores são sais minerais dissociáveis em meio aquoso que originam uma reação entre os iões existentes nas moléculas superficiais das partículas, dotando-as de características hidrofílicas, impedindo a sua adesão às bolhas.
- Espumante – O espumante é adicionado de forma a se obter espumas abundantes e estáveis com grande superfície global. Este reagente é constituído por um radical não polar, e por um agrupamento polar. As moléculas do espumante orientam-se para as bolhas de ar pelo radical, e para a água pelo agrupamento polar hidrófilo. O espumante aumenta a dispersão do ar produzindo mais bolhas e, impede a sua coalescência.
- Ativador – O ativador permite aumentar a ação dos coletores quando as partículas a flutuar são apenas parcialmente coletadas, neutralizando os depressores.

- Floculantes – Têm como função complementar a ação do coagulante, agregam as partículas mais finas e aceleram a sua sedimentação, sendo normalmente adicionados nos espessadores.
- Reguladores – Para se conseguir uma boa ação dos reagentes anteriores é necessário manter a polpa nas melhores condições de fluviabilidade, ou seja, deve-se trabalhar numa gama estreita de pH uma vez que o pH pode influenciar a carga elétrica superficial das partículas, a ação dos reagentes, o estado de dispersão da polpa e a ação das espécies químicas presentes na água de processo (Sampaio et al., 2007).

É importante salientar que a ação de certos reagentes é específica para cada mineral, ou seja, existem certos reagentes que podem atuar como depressor para um mineral e ativador para outro, coletor para um e regulador para outro (Cortez, s/data).

#### B - Granulometria do minério

- Nos ensaios de flutuação deve evitar-se a presença de finos uma vez que estes provocam um maior consumo de reagentes, a contaminação do concentrado e a diminuição a velocidade da flutuação.
- Antes da realização da flutuação a amostra deve ser moída, pois esta moagem afeta o grau de libertação mineral e, consequentemente, o teor do concentrado. Como referido anteriormente, a flutuação deve ser realizada numa faixa granulométrica desde 0,3 mm até 0,01 mm. Quanto mais fino for o material menos eficiente é o processo de flutuação.
- O facto de o minério ficar exposto ao ar durante muito tempo pode causar oxidação superficial das partículas, alterando o seu comportamento na flutuação, principalmente no caso de sulfuretos. Neste tipo de minérios aconselha-se que a flutuação seja realizada após moagem da amostra, a fim de assegurar superfícies frescas. (Sampaio et al., 2007).

#### C - Água

- A composição da água utilizada no processo de flutuação pode interferir nos resultados uma vez que as espécies iónicas presentes na água, na presença dos reagentes, podem modificar a carga elétrica das partículas. É importante conhecer as suas características físicas e químicas para concluir a sua influência no processo.

#### D - Temperatura

- A temperatura da polpa pode também influenciar o rendimento da flutuação. Para a maioria dos coletores uma subida da temperatura aumenta o rendimento uma vez que a temperatura afeta a dissociação dos reagentes químicos (Cortez, s/data).



#### E - Tempo de flutuação

- O tempo de flutuação é o período em que o minério permanece na célula sob ação da agitação e aeração. Em laboratório, o tempo de flutuação é bastante preciso uma vez que as partículas não flutuadas permanecem na célula até ao momento que a mesma é desligada; já em circuito industrial, o tempo de flutuação depende do volume do conjunto de células, sendo que algumas partículas podem passar rapidamente pelo circuito e outras podem permanecer por um longo período (Sampaio et al., 2007).
- O tempo de flutuação tem grande influência tanto no teor, como na recuperação do mineral (Sampaio et al., 2007).
- A determinação do melhor tempo de flutuação deve ser estudada em laboratório com a remoção da espuma no fim de vários tempos, seguidos de secagem, pesagem e análises químicas, para que assim se conclua qual o melhor tempo de flutuação para que se atinja um teor elevado e uma boa recuperação.

#### F - Diluição da polpa

- A diluição da polpa condiciona a viscosidade da polpa e a probabilidade de colisão das partículas com as bolhas de ar, sendo recomendável a utilização de uma percentagem de sólidos entre 20 a 40%. Quanto menor for a diluição maior será a capacidade de tratamento e menor o consumo de água na célula.

## 2.6. Cinética da flutuação

A flutuação por espumas tem sido fortemente estudada em termos da cinética separativa, destacando-se o nome do cientista Garcia Zuniga, no ano de 1935, como o primeiro a estudar a variação temporal das propriedades da espuma que transborda de uma célula de flutuação e a identificação quantitativa de todas as funções de transferência, que é adequadamente descrita como um processo de primeira ordem (Machado Leite, 1989).

Em termos conceptuais, a cinética de flutuação por espumas é comparável a uma reação irreversível em que, para descrevê-la matematicamente, temos em conta a forma como as propriedades variam no tempo em função das variáveis identificadas. Assim, conhecendo-se a forma da equação diferencial que descreve a variação temporal, a alteração produzida ao fim de um tempo é determinada pela integração dessa equação (Dowling et al., 1985).

Genericamente, os processos de 1º ordem são descritos pela equação diferencial do tipo:

$$\frac{dm}{dt} = -K \cdot m \quad \text{Equação 2}$$

Nos casos de cinética de 1ª ordem em que o parâmetro K é admitido como constante, e m a massa de material fluviável, a equação diferencial anterior é integrável analiticamente, sendo o resultado da integração dado pela seguinte expressão, em que  $m_0$  é a massa inicial da componente fluviável:

$$m = m_0 \cdot e^{-K \cdot t} \quad \text{Equação 3}$$

No entanto, este modelo não se ajustava à realidade experimental uma vez que os dados não seguiam uma exponencial simples. A solução consistiu em aceitar uma combinação linear de 1ª ordem de constantes cinéticas diferentes uma vez que os desvios do comportamento experimental não eram solucionados por uma única constante K mas sim por uma dispersão de valores dessa constante cinética consoante o número de famílias de partículas com diferentes comportamentos. Assim a equação 5 assume a forma:

$$\frac{dm_i}{dt} = -K_i \cdot m_i \quad \text{Equação 4}, \text{ integrando fica } m_i = m_{i0} \cdot e^{-K_i \cdot t} \quad \text{Equação 5}$$

sendo  $K_i$  a constante cinética que caracteriza a “família” i,  $m_i$  a massa de partículas na “família” i no instante t (ainda dentro da célula) e  $m_{i0}$  a massa de partículas na “família” i no instante inicial (Machado Leite, 1989).

Estas equações permitem a obtenção do valor da recuperação,  $\rho$ , o fim do tempo t de flutuação:

$$\rho = 1 - \text{perdas} = 1 - \frac{m}{m_{i0}} = 1 - 1 - e^{-K_i \cdot t} \quad \text{Equação 6}$$

$$\rho = \sum_i [1 - e^{-K_i \cdot t}] \cdot F_i \quad \text{Equação 7}$$

Sendo  $F_i = \frac{m_{i0}}{m_i}$  a percentagem inicial de partículas da “família” i.

Dentro da classe de modelos de combinatória e várias cinéticas de 1ª ordem, faz parte o modelo “Fast & Slow”, que consiste na existência de duas famílias: uma de flutuação fácil com partículas bem libertas e bem coletadas, com velocidade elevada  $K_F$ , e outra lenta  $K_S$ , por exemplo, constituída por partículas mistas, que flutuam mais lentamente. Neste pressuposto, a anterior expressão de recuperação assumirá a forma de uma combinação linear de dois termos da mesma forma analítica de integração, exprimindo-se da forma seguinte:

$$\rho = [1 - e^{-K_F \cdot t}] \cdot F_F + [1 - e^{-K_S \cdot t}] \cdot F_S$$

*Equação 8*

Sendo:

$\rho$  – Recuperação

$K_F$  – Constante cinética da velocidade de flutuação mais rápida

$K_S$  – Constante cinética da velocidade de flutuação mais lenta

$F_F$  – Fração de material na classe que exhibe maior velocidade de flutuação

$F_S$  - Fração de material na classe que exhibe menor velocidade de flutuação

Quando os resultados experimentais apontam para uma recuperação limite em que a assintota tem tendência para um valor inferior a 100%, tradicionalmente representado pela sigla  $R_\infty$ , que significa “recuperação ao fim de um tempo igual a infinito (“Ultimate Recovery”, em inglês), a expressão anterior assumirá a forma (Jowett, 1974):

$$\rho = [1 - e^{-K_F \cdot t}] \cdot F_F + [1 - e^{-K_S \cdot t}] \cdot (R_\infty - F_F)$$

*Equação 9*

A equação anterior exprime, assim, a forma tradicional do modelo “Fast & Slow, com recuperação limite”, que em boa verdade representa um modelo a três famílias cinéticas, sendo que uma tem velocidade nula.

Neste modelo determinam-se experimentalmente as constantes cinéticas de flutuação de duas classes de partículas (uma mais rápida, outra mais lenta) e a frequência relativa de cada uma das famílias no lote inicial, no entanto, o modelo “Fast & Slow” ajusta-se através de parâmetros empíricos não sendo possível associar essas classes a qualquer fração concreta de partículas do lote.

Uma vez que em capítulos seguintes este modelo vai ser utilizado para ajustamento dos resultados experimentais de ensaios cinéticos realizados no decorrer do presente projeto, optou-se por apresentar neste momento uma análise de sensibilidade do modelo à variação dos diferentes parâmetros.

Para explicar melhor a resposta do modelo face aos parâmetros, foi realizada uma análise de sensibilidade fazendo variar os parâmetros do modelo, tal como descrito na Tabela 1.

Tabela 1 Valores utilizados na análise de sensibilidade dos parâmetros

	Parâmetros			
	$K_f$	$K_s$	$F_f$	$R_\infty$
Hipótese 1	1	0,05	0,5	0,8
Hipótese 2	0,3	0,05	0,5	0,8
Hipótese 3	0,3	0,05	0,3	0,8
Hipótese 4	0,3	0,01	0,3	0,8

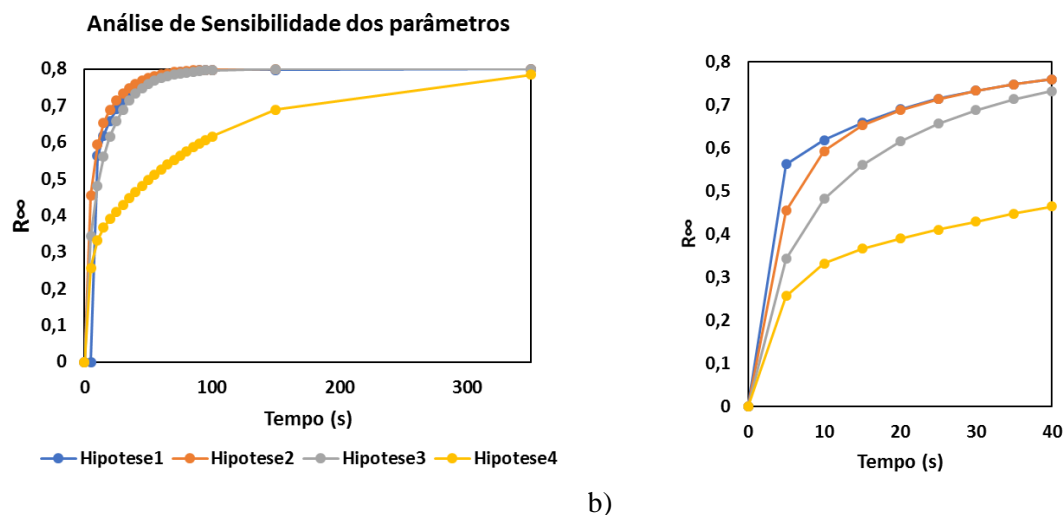


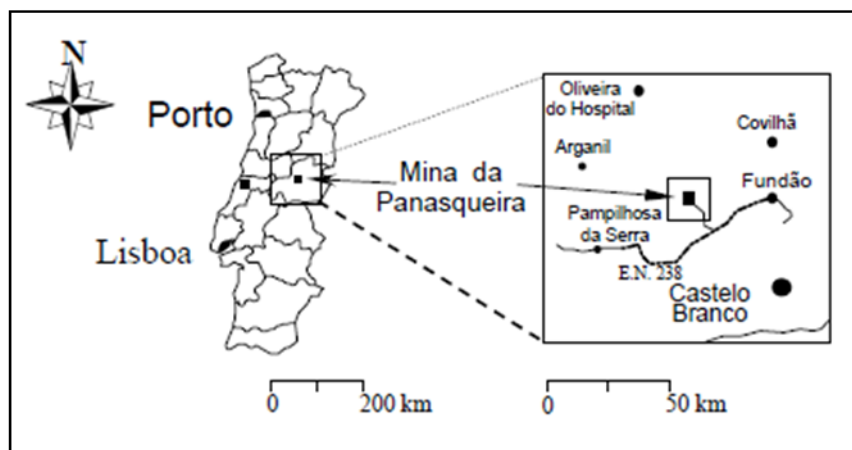
Figura 6 Análise de sensibilidade aos parâmetros: a) análise de sensibilidade; b) ampliação de a).

A Figura 6 permite observar uma análise de sensibilidade sobre o modelo “Fast&Slow” com recuperação limite, analisando o efeito da variação de  $K_f$ ,  $K_s$  e  $F_f$ . As seguintes conclusões foram obtidas:

- Variação de  $K_f$  (Hipótese 1 vs Hipótese 2) – A redução de  $K_f$  provoca um claro abrandamento do processo de flutuação, sendo necessário maior tempo de flutuação para atingir elevados valores de recuperação.
- Variação de  $F_f$  (Hipótese 2 vs Hipótese 3) – A redução de  $F_f$ , tal como se esperava, provoca também o abrandamento do processo de flutuação, fazendo com que a curva tenda para a assintota vertical mais tarde.
- Variação de  $K_s$  (Hipótese 3 vs Hipótese 4) – A variação de  $K_s$  é aquela que aparentemente provoca um efeito mais pronunciado, o que é expectável dado que nesta análise se optou por assumir que existia uma maior fração de partículas a flutuar com velocidade lenta ( $K_s$ ). A diminuição deste parâmetro faz com que a flutuação se processe de forma muito lenta, sendo necessários elevados tempos de flutuação para atingir recuperações elevadas.

### 3. Enquadramento Geográfico

O jazigo da Panasqueira situa-se a cerca de 35 Km, para WSW, do Fundão, no concelho da Covilhã – Distrito de Castelo Branco (Região da Beira Baixa). Situa-se na vertente Sul da Serra da Estrela e a Oeste da depressão da Cova da Beira. Localiza-se a 60 Km a Este de Coimbra, e a 250 Km a Noroeste de Lisboa.



*Figura 7 Localização Geográfica da mina da Panasqueira*

A área da mina é atravessada a Sul pelo Rio Zêzere, que tem sentido Este-Oeste. Este constitui a principal via de drenagem da região, sendo de lá retirada a água necessária para a Lavaria de tratamento de minérios. As altitudes médias do terreno da mina variam entre 350 e 1080 m.

Na Figura 8 apresenta-se a vista aérea da barragem 2A de onde foi retirado o material para a elaboração deste estudo.



*Figura 8 Vista aérea da Barragem 2A (Machado Leite, 2017)*



## 4. Geologia

O jazigo da Panasqueira fica situado na Zona Centro Ibérica (ZCI) e corresponde ao mais importante jazigo da chamada "Província metalogenética estano-volfrâmica Ibérica" (Neiva, 1944). As rochas que afloram na região são, na sua maioria, rochas metassedimentares de origem marinha, representadas actualmente por xistos e metagrauvaques pertencentes ao "Complexo Xisto – grauváquico (CXG) (Thadeu, 1951, 1979).

Relativamente à geologia estrutural da zona, é importante referir a influência da orogenia Varisca, formada há 380 milhões de anos, com uma duração de cerca de 100 milhões de anos, e da orogenia Alpina que lhe sucede. Durante a orogenia Varisca as rochas foram deformadas, tendo-se formado dobras isoclinais e desenvolvido uma xistosidade regional subvertical. O metamorfismo regional a que as rochas foram sujeitas foi de baixo grau (clorite + sericite). A mineralização ocorre em filões sub-horizontais, que integram o campo filoniano formado durante a orogenia Varisca.

Importantes movimentos ao longo de falhas ENE-WSW e N-S poderão estar relacionados com movimentos Alpinos. Estas falhas são de extrema importância na exploração mineira, sendo de salientar as falhas Principal, Oeste, 8-Este (8E), Vale das Freiras e Cebola. São frequentemente preenchidas por quartzo, carbonatos e sulfuretos tardios. A mineralização presente nas falhas não está relacionada com as do campo filoniano. Foram ainda encontradas numerosas falhas, de menores dimensões, e que se desenvolvem paralelamente a estas.

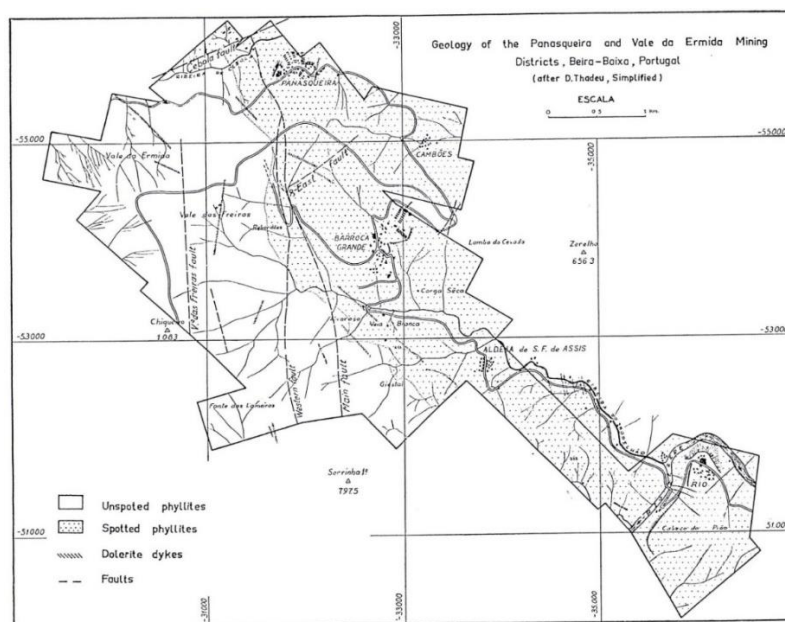


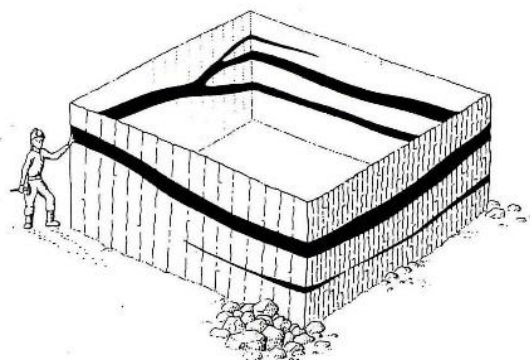
Figura 9 Divisão na zona dos xistos mosqueados e dos xistos não mosqueados

A região da Panasqueira está limitada a NE pelo maciço granítico que constitui a Serra da Estrela e a Este pelo maciço do Fundão, ambos de idade Varisca. A intrusão destes granitos produziu metamorfismo de contacto, nas rochas do CXG, que implicou auréolas de contacto caracterizadas pela ocorrência de xistos mosqueados. A existência de uma vasta extensão de xistos mosqueados a Este do Couto Mineiro da Panasqueira e nos níveis mais profundos da exploração mineira sugere que há granitos próximos e a pequena profundidade. Este facto foi confirmado através de algumas sondagens profundas e pela existência de uma cúpula de greisen.

#### 4.1. Filões Mineralizados

O jazigo é caracterizado por um denso corpo filoniano, composto na sua grande maioria por filões sub-horizontais de quartzo. Os filões, com possança que varia de alguns centímetros a um metro, mas com média em 30-40 cm, ocuparam fraturas sub-horizontais com uma inclinação média de 8 a 10° SW que evidencia um desenvolvimento helicoidal (Kelly et al., 1979). A sobreposição de filões, em fendas de tração próximas, leva à ocorrência de uma estrutura característica da Panasqueira que recebe a designação de “rabo de enguia”. De referir também que é frequente visualizar nos filões uma estrutura comprovativa de vários períodos de preenchimento das fraturas.

Na Panasqueira, um filão consiste numa associação de lentículas, com inclinação e direção semelhantes, e cujo espaçamento entre lentículas pode variar de alguns centímetros até mais de 2 m. Geralmente, estas lentículas estão ligadas por pequenos prolongamentos de quartzo, que preenchem as fraturas existentes na rocha encaixante.



*Figura 10 Filões de quartzo sub-horizontais - Rabo de Enguia (Noronha, s/data)*



## 4.2. Mineralogia

O mineral explorado é a volframite. Apesar desta mina ser uma mina de volframite também é extraída a cassiterite e a calcopirite que correspondem a subprodutos da exploração.

A associação mineral presente revela a existência de diferentes fases de deposição, separadas no tempo por sucessivos episódios de fracturação. Esquemáticamente e adotando, por uma questão de ordem prática, a classificação proposta por Kelly e Rye (1979), podem considerar-se os seguintes estádios principais de deposição:

- Deposição dos óxidos e silicatos “oxide silicate stage” (OSS) em que se depositou a cassiterite, que quando presente foi um dos primeiros minerais a depositar-se, juntamente com moscovite e topázio seguindo-se depois a volframite;
- Deposição dos sulfuretos “main sulphide stage” (MSS) com arsenopirite, que foi o primeiro sulfureto a depositar-se e que é um dos mais abundantes, pirite, pirrotite, esfalerite, calcopirite, entre outros;
- Período de alteração da pirrotite “pyrrhotite alteration stage” (PAS) caracterizado por pirite, marcassite e siderite aos quais se associam galena e sulfossais de Pb-Bi-Ag;
- Um período mais tardio caracterizado pela ocorrência de carbonatos (dolomite e calcite) “late carbonate stage” (LCS).

O mineral mais importante dos filões é o quartzo que, função da sua cor e textura, pode ser de três tipos principais: (1) quartzo leitoso (QI); (2) quartzo límpido (QII); (3) e quartzo euédrico, geralmente preenchendo vazios (QIII). A reabertura e o sequente preenchimento das fraturas implicaram a coexistência dos diferentes tipos de quartzo nos filões, bem como dos diferentes minerais, facilmente visualizado nos filões sub-horizontais. O quartzo QI ocorre associado com a volframite, que é o principal minério do "OSS". O segundo estágio "MSS" é um dos mais expressivos e é essencialmente caracterizado pela associação de sulfuretos com QII. O quartzo do tipo QIII é mais tardio e ocorre, em alguns casos, associado aos carbonatos tardios.



*Figura 11 Filão da mina da Panasqueira com presença de volframite (Noronha, s/data)*



## 5. Trabalhos realizados anteriormente

Ao longo dos anos têm vindo a ser desenvolvidos projetos com o objetivo de analisar a viabilidade do tratamento dos rejeitos depositados na barragem de lamas da Panasqueira, na sua maioria de calibre inferior a 0,075 mm.

Em 1994 foi realizado um estudo no LNEG (Botelho, 1994), que consistiu em otimizar a recuperação no circuito de lamas da mina e o tratamento de estéreis de lamas de volframite.

O grande objetivo foi desenvolver uma via de tratamento, de modo a processar ~1 milhão de toneladas de rejeito, com um teor médio de 0,3% WO<sub>3</sub>. Foi definido um processo padrão em que o primeiro passo consistia numa flutuação global de sulfuretos a fim de remover melhor as várias espécies existentes nas amostras. O afundado era então tratado para recuperação da volframite. Na Figura 12 apresenta-se o diagrama do circuito de lamas.

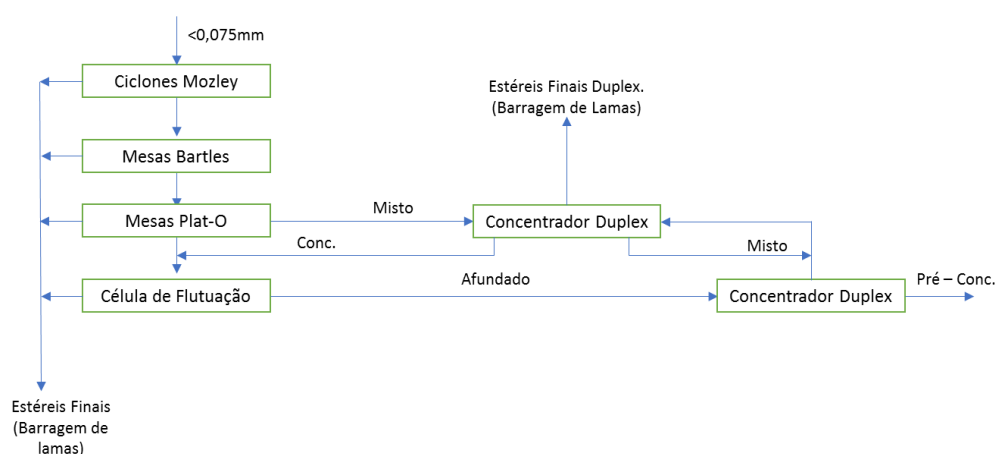


Figura 12 Diagrama do circuito de lamas da Lavaria da Barroca Grande - Mina da Panasqueira (Botelho, 1994).

Este trabalho deu uma importante contribuição para conduzir os ensaios de flutuação que foram realizados no âmbito desta tese. Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios preliminares do projeto.

Tabela 2 Teores de Cu, Zn e As das amostras de lamas da Lavaria da Barroca Grande

	Cu(%)	Zn(%)	As(%)
Estéreis mesas Bartles	0,25	0,24	0,48
Estéreis Plat-O	0,53	0,57	0,89
Estéreis Duplex	0,047	0,06	1,14
Estéreis finais	0,36	0,37	0,45
Overflow do ciclone	0,17	0,18	0,38
Alimentação circuito	0,38	0,36	0,83
Conc. Flutuação	2,65	1,39	20,09

Foi possível obter as seguintes conclusões:

- O concentrado da flutuação dos sulfuretos poderia ser considerado como alimentação para flutuação de cobre e zinco uma vez que os seus teores eram de 2,6% Cu e 1,4% Zn;
- Difícil tratamento do overflow dos ciclones devido à sua granulometria ultrafina;
- Os teores de cobre justificariam uma tentativa de melhorar a recuperação de cobre.

*Tabela 3 Teores de Cu, Zn e As nas amostras de estéreis de lamas*

	Cu(%)	Zn(%)	As(%)
+0,150mm	0,04	0,07	0,04
<0,150mm +0,075mm	0,32	0,51	0,08
<0,075 +0,038mm	0,68	1,71	0,54
<0,038mm	0,41	0,64	0,32
Total	0,432	0,83	0,317

- A partir da análise de teores feita para diferentes classes granulométricas conclui-se que as mais finas apresentam teores mais elevados de ambos os metais.

Após a realização dos ensaios preliminares é importante frisar que foi possível alcançar, em ensaios posteriores, teores de Cu de 5,45% e recuperações de 71,92%.

Em 2015 foi desenvolvido um novo projeto pelo LNEG (Relatório interno do LNEG para a BERALT – 2015) que visava a recuperação dos rejeitos de estéreis de calibre fino gerados no processo de tratamento de minérios da Lavaria da Barroca Grande da mina da Panasqueira. O objetivo principal era verificar a possibilidade de efetuar o aproveitamento de alguma espécie mineral presente nos rejeitos de finos. A Tabela 4 mostra os resultados da análise química da amostra estudada.

*Tabela 4 Teores de Cu, Zn e As determinados pelo LNEG nas amostras cedidas da mina da Panasqueira*

	Teor (%)
Cu	0,27
Zn	0,64
As	0,58

Neste projeto foram aplicadas várias técnicas de concentração; no entanto, será dada ênfase aos resultados da flutuação. A flutuação por espumas foi ensaiada, em modo global e diferencial. De seguida apresentam-se algumas das conclusões mais importantes deste projeto:

- A fração granulométrica ultrafina variava entre 15% e 37%, sendo praticamente irrecuperável;
- A flutuação global aplicada sobre a amostra 1 permitiu obter teores de 10% Cu e 24% Zn, com recuperações de 48% e 50%, respetivamente;
- A flutuação diferencial obteve concentrados de Cu de 8% e 19% Zn, com recuperação de 55% e 60%, respetivamente;

- A flutuação diferencial aplicada à amostra 2 conduziu a concentrados de Cu de 18-20%, com recuperação na ordem dos 30-40%, e a concentrados de Zn com 20-30% e recuperação de 50-60%.

Foram aplicados estágios de “scrubbing” e desenlameamentos prévios de forma a reduzir a quantidade de ultrafinos presentes. Este processo conduziu a perdas médias de Cu e Zn na ordem dos 11%.

Comparando os dois estudos referidos anteriormente podemos verificar que, em termos de teor de cobre dos rejeitos, existem algumas diferenças, em 1994 o teor era de 0,43% e em 2015 de 0,27%. De seguida, apresentam-se as possíveis justificações para estas diferenças:

- O local de extração das amostras dos ensaios em 1994 e 2015 poderá não ter sido o mesmo;
- A deposição de rejeitos ainda mais pobres ao longo dos anos na barragem de lamas diminuindo assim o teor de Cu;
- As amostras não eram representativas.

No que diz respeito aos teores de As também se pode verificar que houve um aumento, sendo que em 2015 as amostras cedidas apresentavam em teor mais elevado de As. Os teores de Cu alcançados em 2015 foram mais altos, atingindo teores de 20%, mas as recuperações foram mais baixas que em 1994. No entanto, é importante frisar que o estudo de 1994 não tinha como objetivo obter um concentrado de Cu, mas sim recuperar a volframite.

Podem-se retirar destes trabalhos importantes conclusões, indicando que a remineração dos rejeitos da barragem de lamas da Panasqueira é um cenário plausível; no entanto, é necessário efetuar um estudo de várias zonas da escombreira por forma a garantir a sua homogeneidade, parâmetro crucial para o ajuste do processo de tratamento mineral.



## 6. Análise granulométrica do minério

Após análise dos estudos realizados anteriormente, teve início o trabalho experimental no âmbito desta dissertação. A primeira fase consistiu em efetuar um estudo do material que foi depositado na barragem de Lamas da Barroca Grande na mina da Panasqueira. Para tal foi necessário homogeneizar as amostras cedidas pela empresa Almonty Industries, em 2016. As amostras encontravam-se acondicionadas em 4 bidões metálicos selados, de aproximadamente 60 Kg, apresentando um elevado teor de humidade. Após homogeneização da amostra, esta foi dividida em 4 lotes semelhantes. De seguida, foi efetuada a análise granulométrica do material.

A análise granulométrica foi realizada em crivos por via seca até ao calibre de 0,075 mm. Uma vez que a crivagem via seca perde eficiência a calibres inferiores a 0,075 mm, procedeu-se à classificação deste material utilizando o granulómetro laser.

O granulómetro laser permitiu a determinação do tamanho das partículas mais finas. Este método mede as distribuições de tamanho das partículas medindo a variação angular na intensidade da luz difundida com recurso a um varrimento laser. À medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra ocorrem duas situações: partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes, em relação ao feixe de laser. Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão

A série de crivos utilizada foi a de Taylor, utilizando como referência o crivo com abertura 0,075 mm (200 malhas). Multiplicando esse valor por  $\sqrt{2}$ , obtêm-se o valor da malha que corresponde ao crivo seguinte. O material foi submetido à separação nessa série de crivos e a fração < 0,075 mm foi analisada no granulómetro laser, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 5 e Figura 13.

Tabela 5 Distribuição de calibres

Distribuição de calibres		
Calibre (mm)	Massa (g)	Massa (%)
1,18	1,0	-
0,85	4,0	-
0,6	15,0	1,53
0,425	36,0	3,66
0,3	66,0	6,71
0,212	91,0	9,26
0,15	78,0	7,93
0,105	100,0	10,17
0,075	83,0	8,44
0,073	17,0	1,72
0,039	45,9	4,67
0,024	47,7	4,86
0,017	57,6	5,86
0,014	45,8	4,66
Infra	300,0	30,52
<b>Alimentação</b>	<b>983,0</b>	<b>100,00</b>

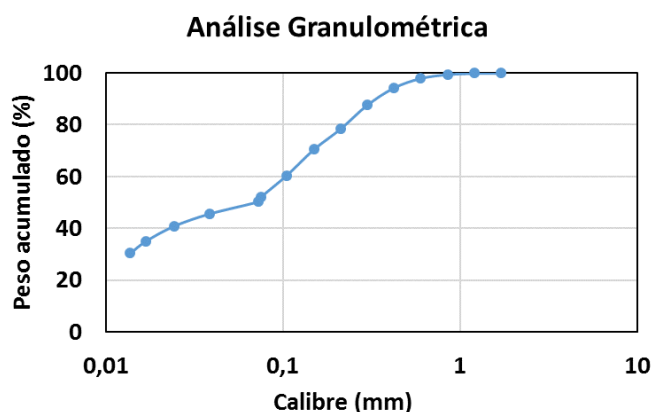


Figura 13 Curva granulométrica

Com a análise granulométrica por crivagem obteve-se 514g de material com calibre inferior a 0,075 mm que, como referido anteriormente, foram posteriormente classificados no granulómetro laser (Coulter-L5130).

A curva granulométrica da Figura 13 e a distribuição de massa por classe de calibre apresentada na Figura 14 foram construídas com base nos calibres de corte definidos nesta metodologia.

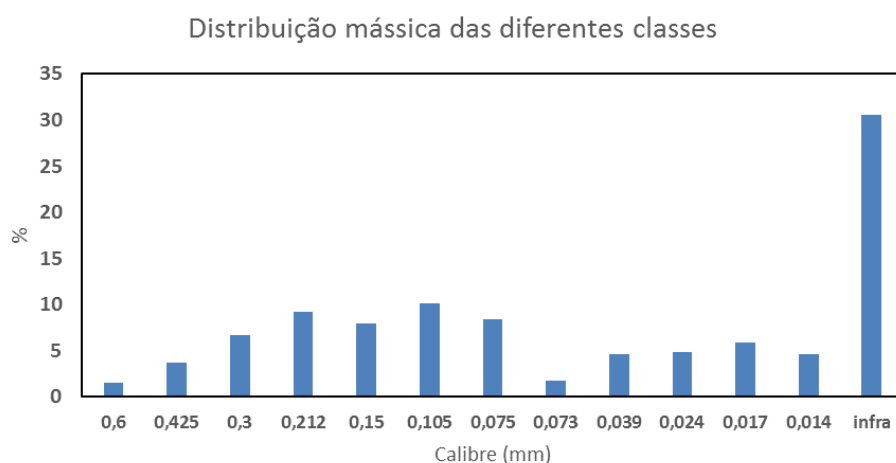


Figura 14 Distribuição mássica das diferentes classes de calibre

Através da análise da curva granulométrica e da distribuição mássica dos diferentes calibres pode-se verificar que 50% do material tem calibre inferior a 0,075 mm, e 30% de material tem calibre inferior a 0,014 mm. Isto significa que aproximadamente 30% do material deverá ser rejeitado no



desenlameamento prévio ao processo de flutuação, visto que partículas desse grau de finura provocam ineficiências, tal como foi referido anteriormente.

É importante referir que a curva granulométrica representada na Figura 13 apresenta uma “quebra” na zona intermédia, afastando-a da forma típica de um “S”, o que poderá estar relacionado com o facto de terem sido utilizados dois processos de análise distintos – crivos e granulómetro laser. A junção dos resultados conduz normalmente a este tipo de irregularidade na curva.



## 7. Análise química do minério

Após análise granulométrica, o teor em Cu, Zn e As de cada uma das classes de calibre foram obtidos por fluorescência de raio-X, nos laboratórios do LNEG em S. Mamede Infesta.

Uma vez que os calibres inferiores a 0,075 mm foram analisados no granulómetro laser, mas este método não permite a recuperação das diferentes frações de material separado por calibre, para a análise química do minério o material de inferior 0,075 mm foi separado num Cyclosizer.

Este equipamento consiste basicamente em cinco hidrociclones invertidos instalados em série. A entrada tangencial e a forma cilíndrica submetem as partículas a uma aceleração centrífuga, fazendo com que as partículas de maior calibre atinjam a parede externa mais rapidamente devido ao movimento helicoidal ascendente, acumulando-se estas partículas na zona do apex (na parte terminal da secção cónica do hidroclicificador) de onde são descarregadas no fim do ensaio. O restante material, com as partículas mais finas, é descarregado pela saída do vortex. Como as secções de entrada em cada hidrociclone são sucessivamente decrescentes, as velocidades de centrifugação aumentam e dessa forma diminui sucessivamente o calibre de corte de cada ciclone, desde a entrada até ao último ciclone. Assim sendo para cada hidrociclone existe uma dimensão limite de separação, ou seja, um calibre corte, tal como sucede com os crivos (Sampaio et al., 2007).



*Figura 15 Cyclosizer existente nas instalações do LNEG – São Mamede Infesta*

O Cyclosizer é calibrado para determinação dos limites de separação dos vários hidrociclones. O Cyclosizer utilizado, existente no LNEG, possui uma tabela com os valores de calibração:

*Tabela 6 Dimensões limite de separação dos vários hidrociclones*

Hidrociclone Nº	DL ( $\mu\text{m}$ )
1	44
2	33
3	23
4	15
5	11

DL-Dimensão limite

A Tabela 7 apresenta as condições em que foi realizado o ensaio no Cyclosizer:

*Tabela 7 Condições de ensaio no Cyclosizer*

	Massa (g)	Caudal (L/h)	Tempo elutriação (minutos)	Temperatura (°C)
1	61,85	180	30	22
2	61,81	180	30	22
3	64,4	180	30	22
4	65,5	180	30	22

A partir destes valores, foram determinados os fatores de correção consultando as várias tabelas constantes no manual do Cyclosizer, tendo sido possível calcular o valor de correção pela seguinte fórmula:

$$f = f_1 f_2 f_3 f_4 \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

$f_1$  – Fator de correção em função da temperatura

$f_2$  – Fator de correção em função da massa específica

$f_3$  – Fator de correção em função do caudal

$f_4$  – Fator de correção em função do tempo de elutriação

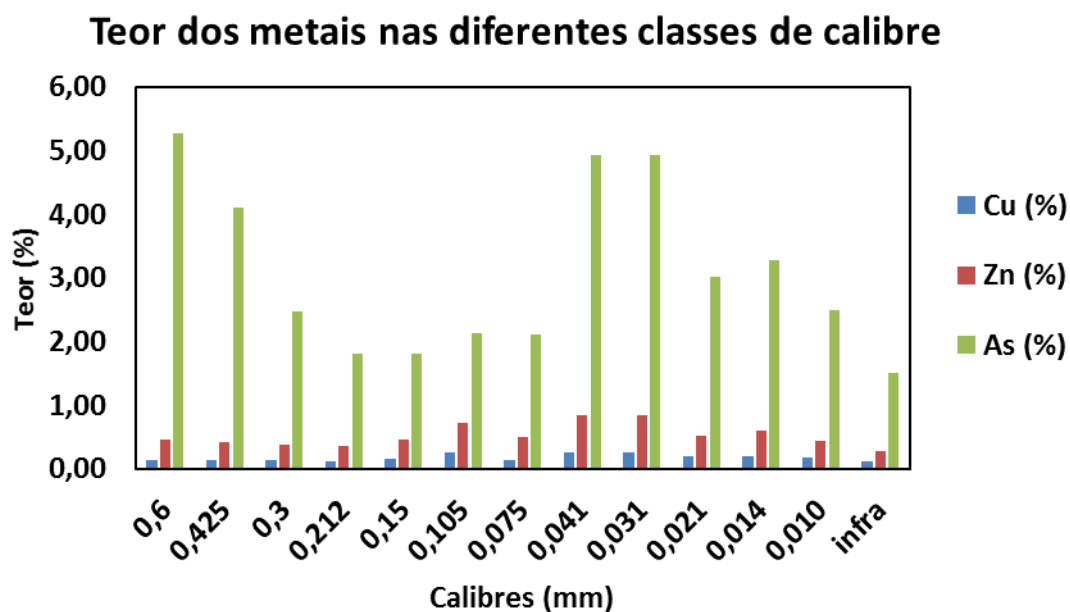
Os calibres efetivos obtidos para cada ciclone foram calculados através de  $d_1 = 44 \times f$  e  $d_2 = 33 \times f$ .

Repetindo-se o calculo para cada ciclone, os resultados obtidos foram os seguintes:

*Tabela 8 Resultados obtidos para o calibre de corte pelo fator de correção de cada hidrociclone do Cyclosizer*

	Pelo fator de correção	
	Calibre (µm)	Calibre (mm)
Ciclone 1	41	0,041
Ciclone 2	31	0,031
Ciclone 3	21	0,021
Ciclone 4	14	0,014
Ciclone 5	10	0,010

Com a realização do ensaio no Cyclosizer foi possível separar o material das classes de calibre inferiores a 0,075 mm para a análise química. Verifica-se que as classes de calibre foram diferentes às obtidas no granulómetro laser, no entanto, as diferenças diminuem nos ciclones com corte granulométrico inferior, não tendo grande impacto significativo nas conclusões obtidas na análise granulométrica.

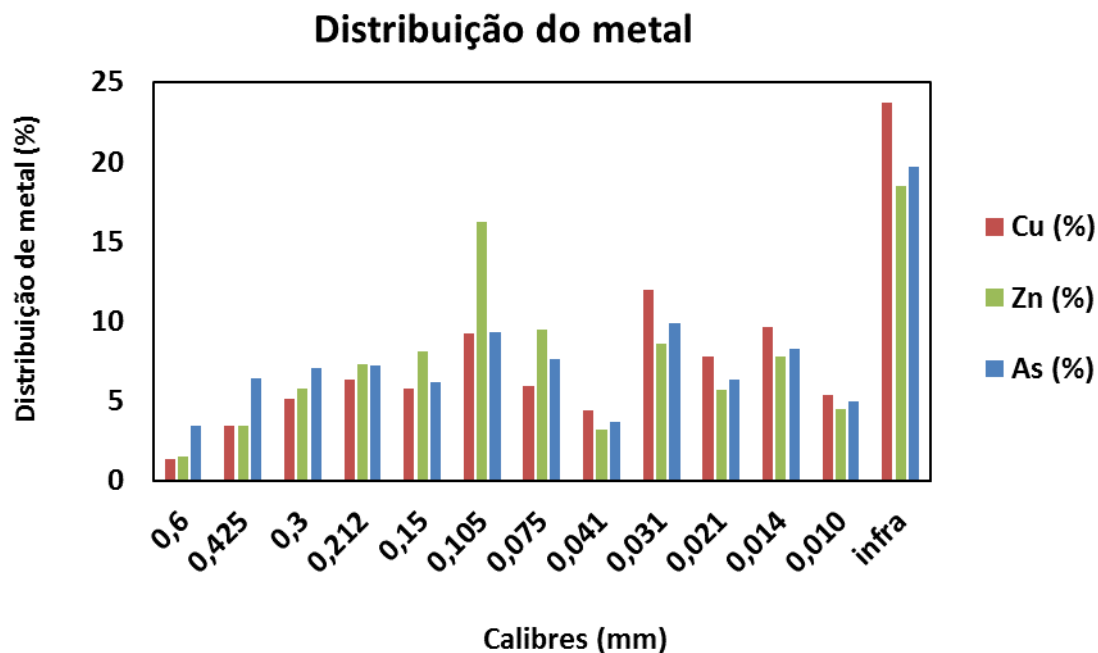


*Figura 16 Teor dos metais nas diferentes classes de calibre*

A Figura 16 mostra a distribuição de teores nas diferentes classes de calibre. As seguintes conclusões foram obtidas:

1. Os teores em Cu e Zn não apresentam variação significativa nos diferentes calibres;
2. O As surge em teores elevados em todas as classes; no entanto, apresenta alguma variação. A justificação para esta variação poderá ser complexa, obrigando a uma análise dos materiais depositados ao longo do tempo na barragem de lamas.
3. Os teores de Cu têm valores na ordem dos 0,13-0,30% e os de Zn 0,20-1%, valores inferiores aos dos estudos anteriores. Já o As apresenta teores elevados, da ordem de 2-5,3%

Com base na análise anterior, é possível calcular a distribuição de metal nas diversas classes de calibre.



*Figura 17 Distribuição dos metais Cu, Zn e As nas diferentes classes de calibre*

A Figura 17 mostra a distribuição do Cu, Zn e As nas classes de calibre. Com base na sua observação é possível obter as seguintes conclusões:

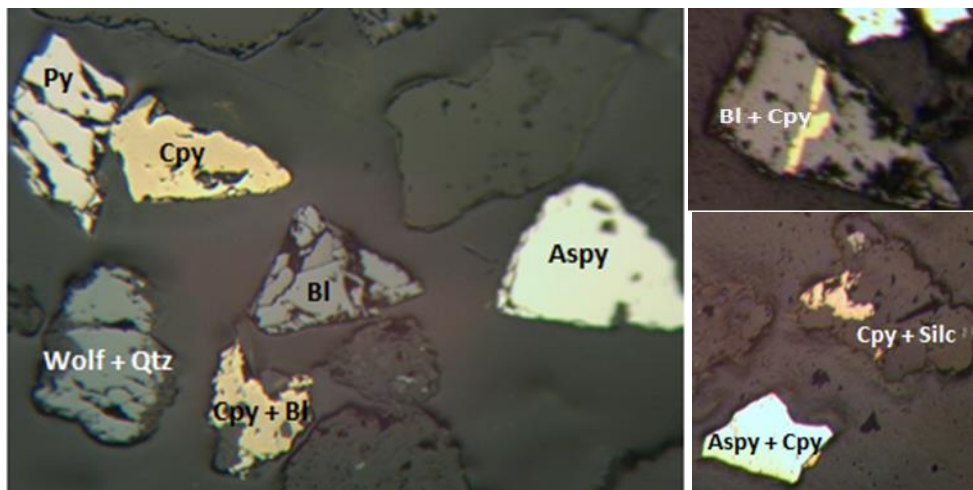
1. A distribuição de Cu e o Zn apresentam variação nas diferentes classes de calibre; no entanto, estes elementos surgem em maior quantidade nas classes mais finas.
2. As classes mais grosseiras apresentam pouca quantidade de ambos os metais.
3. Os finos retêm cerca de 25% de Cu, o que significa que este valor será a perda de Cu que ocorrerá no processo de desenlameamento.
4. Relativamente ao As também existe cerca de 20% deste elemento nos finos, que será também retirado no desenlameamento.

## 8. Análise mineralógica do minério

Dada a previsível semelhança entre a amostra estudada no âmbito desta dissertação e as analisadas pelo LNEG em 2015, assumiu-se que não deveria ser realizado novo estudo mineralógico, utilizando os resultados mineralógicos da amostra previamente estudada.

Superfícies polidas do material estudado foram observadas ao microscópio ótico de luz refletida. As classes de calibre mais finas foram alvo de separação através de líquido densos (bromofórmio com peso específico 2,82 kg/m<sup>3</sup>), de modo a aumentar a quantidade de sulfuretos no material a observar.

As Figura 18, Figura 19 e Figura 20 mostram alguns exemplos das imagens obtidas.



*Figura 18 Análise mineralógica da classe > 0,075 mm*

Através da análise da Figura 18, onde figuram partículas > 0,075 mm, foi possível obter as seguintes conclusões:

- Observa-se a presença de arsenopirite e calcopirite liberta com regularidade;
- A arsenopirite, a calcopirite e a volframite surgem associadas a silicatos, especialmente a volframite;
- A blenda surge liberta, mas a maioria das ocorrências é em mistos, quer com calcopirite, quer com arsenopirite, sendo possível observar maior quantidade de mistos de blenda + calcopirite, essencialmente ricos em blenda;
- Existência de poucos mistos de calcopirite + arsenopirite.

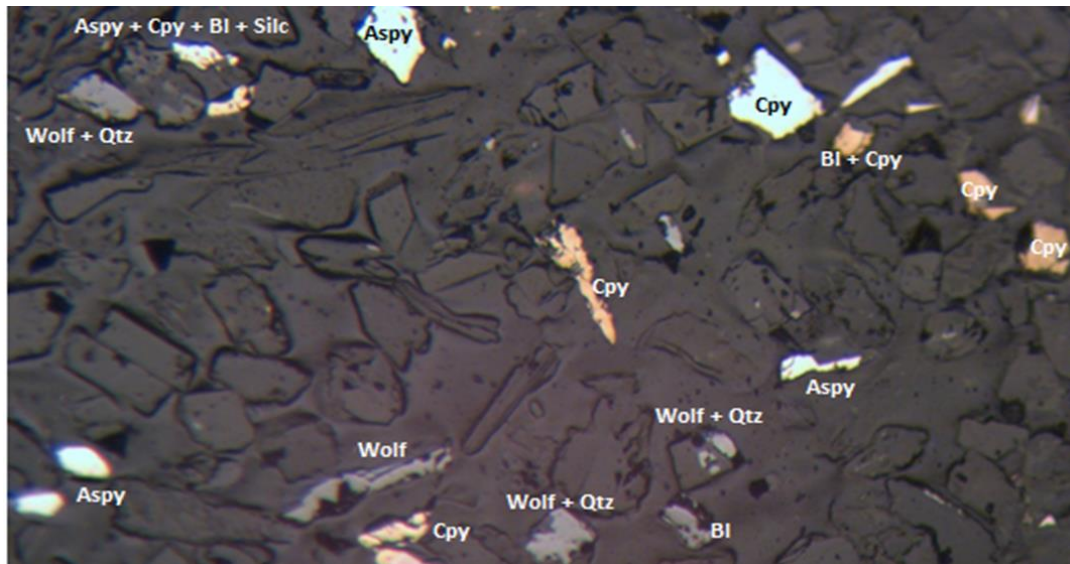


Figura 19 Análise mineralógica da classe 0,044 mm/ 0,024 mm

Na Figura 19 observam-se partículas na classe 0,44 mm / 0,024 mm, e podem tirar-se as seguintes conclusões:

- Verifica-se a diminuição da ocorrência de mistos, apresentando cada vez mais grãos de arsenopirite, calcopirite e de blenda libertos;
- Observam-se ainda alguns mistos blenda + calcopirite;
- A volframite parece surgir em maior quantidade, observando-se ainda a sua associação a silicatos.

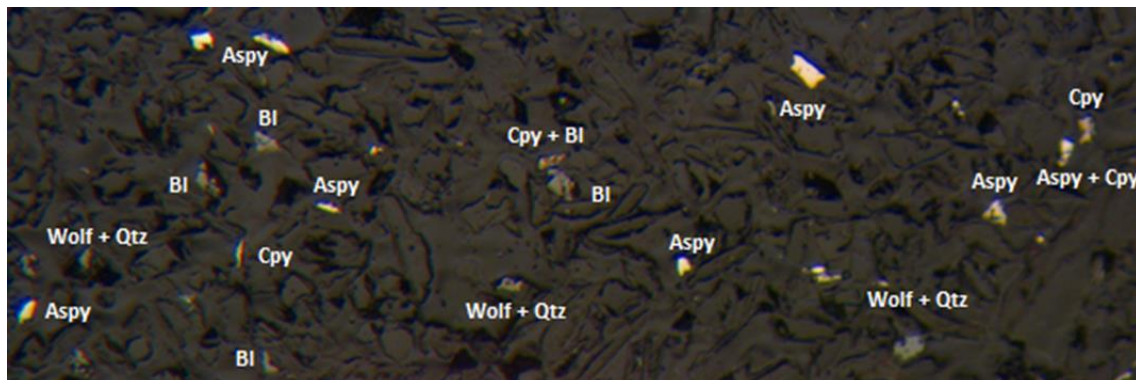


Figura 20 Análise mineralógica da classe 0,017 mm/ 0,013 mm

Das partículas mais finas, na gama 0,017 mm/ 0,013 mm, observáveis a Figura 20, foi possível obter as seguintes conclusões:

- Verifica-se a presença de grande quantidade de partículas de arsenopirite e de calcopirite libertas;
- É possível verificar alguns mistos de blenda + calcopirite e volframite + silicatos.



## 9. Ensaaios experimentais

O planeamento dos ensaios foi definido em 3 fases. Na 1ª fase foram realizados ensaios exploratórios com base nos resultados obtidos em 2015. A 2ª fase corresponde à realização de novos ensaios exploratórios, mas desta vez com alterações nas dosagens dos reagentes devido aos fracos resultados obtidos na 1ª fase. Por fim, na 3ª fase realiza-se um plano fatorial variando 3 parâmetros - pH, dose de depressor e dose de coletor. Cada um dos parâmetros foi testado em 2 níveis.

### 9.1. Ensaaios exploratórios 1ª fase

A primeira abordagem ao trabalho experimental partiu, necessariamente, dos resultados alcançados no âmbito do projeto LNEG-2015, dada a previsível semelhança entre as amostras. Os ensaios foram realizados numa célula de flutuação (modelo Denver) utilizando uma célula de alumínio (3 litros).

Condições gerais dos ensaios:

1. Agitação realizada a 850 rpm de forma a manter as partículas em suspensão e promover o contacto bolha-mineral. Esta velocidade garantia a adequada agitação da polpa, evitando a sedimentação das partículas (agitação baixa), ou a quebra das bolhas antes de ascenderem à superfície (agitação elevada);
2. Aerização promovida pela pressão negativa gerada na parte inferior do impulsor, que proporcionou a entrada de ar atmosférico através da válvula na parte superior do rotor, a aerização permitiu a produção de bolhas na polpa que são responsáveis pelo transporte das partículas hidrofóbicas (Sampaio, 2007);
3. Nos ensaios foi utilizada água da rede pública que abastece o LNEG, a partir de uma cisterna de cerca de 20 m<sup>3</sup>; o seu pH varia entre 7,5 a 8,7;
4. O pH foi controlado com um equipamento ORION 720A+, periodicamente verificado e ajustado com soluções tampão com pH4, 7 e 10, antes da adição de qualquer reagente. Como agente regulador foi usada cal dado que, em geral, o pH de trabalho oscilou entre 11 e 12;
5. Todos os reagentes utilizados foram pesados de forma rigorosa, gota a gota, de forma a controlar as quantidades adicionadas, nomeadamente respeitando as doses desejadas (gramas de reagente / tonelada de minério seco);

6. Todos os reagentes utilizados foram disponibilizados pela empresa CYTEC e constam da Tabela 9, exceto os sais usados como depressores/ativadores em que se utilizaram produtos químicos correntes.
7. O condicionamento foi realizado na própria célula, sem ar e em agitação de modo a promover o contacto com os reagentes e as superfícies dos minerais. O tempo de condicionamento foi também escolhido segundo trabalhos realizados anteriormente;
8. Normalmente aplicou-se a modalidade de Flutuação Diferencial, flutuando primeiro a calcopirite e deprimindo a blenda e a arsenopirite; em alguns casos foi realizada a ativação da blenda para recuperação do zinco numa segunda fase;
9. O tempo de flutuação foi de 1 minuto no primeiro concentrado mais 3 minutos para o segundo concentrado de cobre. Quando aplicada a ativação da blenda, colheu-se um concentrado durante 3 minutos.

Tabela 9 Reagentes utilizados na flutuação

Depressores	Coletores	Espumantes
ZnSO <sub>4</sub>	Aerophine 3418 A	Aerofroth 88
Aero7621	Aero404	
CuSO <sub>4</sub>		

O procedimento genérico aplicado aos ensaios de flutuação foi o seguinte:

1. Desenlameamento prévio de forma a retirar ultrafinos, dado ser conhecido de ensaios anteriormente reportados que o excesso de ultrafinos contribui para a redução da eficiência na flutuação, nas seguintes condições:
  - 1.1. 4500 mL de água para 1 kg de amostra
  - 1.2. Agitação da polpa
  - 1.3. Após 1,5 minutos de sedimentação, foi retirado o sobrenadante até ao volume de 3000 mL
  - 1.4. Reposição do volume inicial da polpa
  - 1.5. Repetição de 5 ciclos de 1.2 a 1.4
  - 1.6. Como nota final desta etapa de ensaios, admite-se que é retirado 20% da amostra sólida, o que corresponderá sensivelmente a extrair material com calibre na gama inferior a 0,014 mm (cuja ocorrência na amostra analisada é de 30%).
2. Ensaio de flutuação diferencial, variando de forma alternada as quantidades de depressores e coletores:
  - 2.1. Flutuação da calcopirite:
    - 2.1.1. pH = 11 a 12, corrigido com cal

- 2.1.2. Arejamento de 3 minutos apenas em alguns ensaios
- 2.1.3. Depressão da blenda com  $\text{ZnSO}_4$  a 300-500 g/t e adição, em alguns ensaios, de depressor de ferro AERO7261 a 150-300 g/t.
- 2.1.4. Coletor Aerophine 3418 A a 20 g/t
- 2.1.5. Espumante Aerofroth 88 a 12 g/t
- 2.1.6. Recolha de um concentrado ao fim de 1 minuto
- 2.1.7. Recolha de um segundo concentrado ao fim de mais 3 minutos
- 2.2 Flutuação da blenda:
  - 2.2.1 Correção do pH = 11 a 12 com adição de cal
  - 2.2.2 Ativação da blenda com  $\text{CuSO}_4$  500 g/t
  - 2.2.3 Coletor Aerophine 3418 A a 20 g/t
  - 2.2.4 Espumante Aerofroth 88 a 12 g/t (caso necessário)
  - 2.2.5 Recolha de um concentrado ao fim de 3 minutos

Na Figura 21 é possível observar o esquema dos ensaios realizados nesta fase.

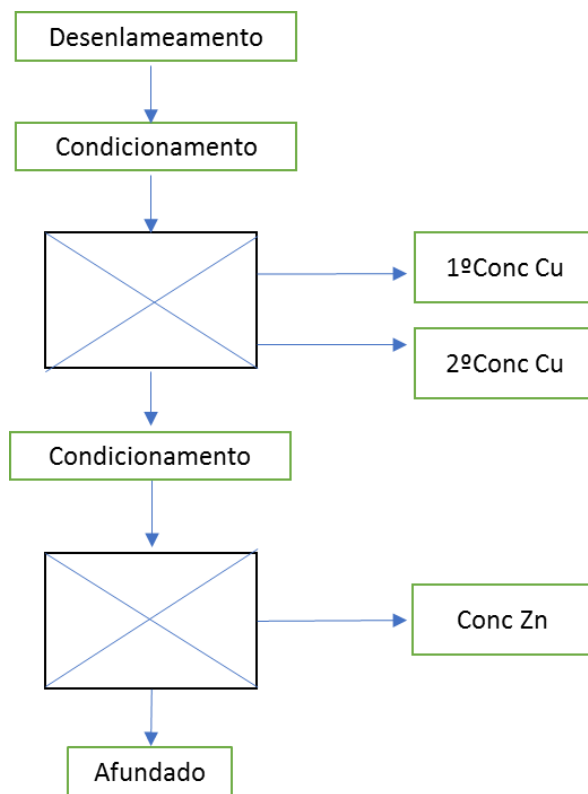


Figura 21 Esquema do ensaio de Flutuação 1ª fase

Os equipamentos e algumas fases do processo descrito anteriormente são representados na Figura 22.

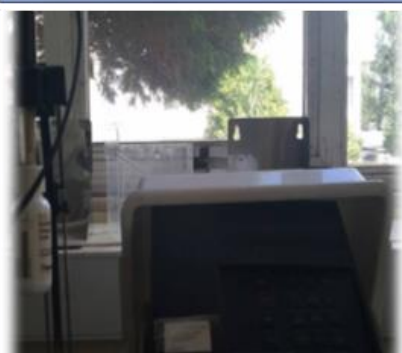
Célula denver



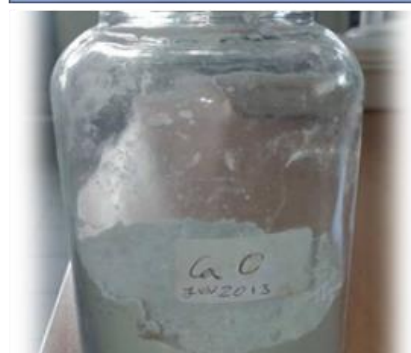
Agitação- desenlameamento



Medidor pH



Adição de cal



Adição dos reagentes



Flutuação



*Figura 22 Equipamentos utilizados e principais fases do procedimento aplicado.*

Seguindo de forma genérica as condições e procedimentos anteriormente descritos, foram realizados sequencialmente 7 ensaios (Tabela 10), procurando explorar algumas das variáveis intervenientes no processo.

Tabela 10 - Descrição dos ensaios realizados na 1ª fase

	Teste	Resultado	Hipótese
<b>Ensaio E1</b>	Seguindo a configuração que conduziu aos melhores resultados no projeto conduzido pelo LNEG em 2015.	Elevada presença de zinco no concentrado de cobre e de cobre no concentrado de zinco – baixa seletividade.	Hipótese - quantidade de depressor ( $\text{ZnSO}_4$ ) insuficiente.
<b>Ensaio E2</b>	Aumento da dosagem de depressor ( $\text{ZnSO}_4$ ) para 500g/t.	Aumento do valor acumulado da recuperação de o teor de cobre para 42,41% e 0,73% respetivamente, mas seletividade continuou baixa.	Hipótese - eventual presença de mistos.
<b>Ensaio E3</b>	Pré moagem e aumento do calibre de corte no desenlameamento (retirando cerca de 40% de material fino).	Teor acumulado de cobre subiu para 1,24%, mas as recuperações continuam baixas, pelo que o problema não será falta de libertação.	Hipótese - estudar primeiro a influência de um passo de apuramento no aumento do teor de cobre.
<b>Ensaio E4</b>	Apuramento dos concentrados na sequência do Ensaio E2.	Teor de cobre subiu (Figura 25), mas, naturalmente, a recuperação ainda baixou mais. Persiste a presença de zinco no concentrado de cobre.	Hipótese - atendendo a que amostra dava indícios de possuir restos de reagentes anteriormente utilizados, poderá haver excesso de reagentes a ativar os sulfuretos presentes.
<b>Ensaio E5</b>	Neste ensaio foi decidido testar a flutuação da calcopirite apenas com adição de coletor AEROPHINE 3418 A, a pH=12.	Recuperação da calcopirite subiu para 70%, mas também subiram drasticamente as recuperações de zinco e arsénio no concentrado de cobre.	Hipótese – verificar se a pH=11 há alteração do comportamento dos 3 sulfuretos em presença.
<b>Ensaio E6</b>	Repetição do Ensaio E5 a pH=11.	O teor acumulado de cobre subiu para 1,98%, mas subiram igualmente os teores de zinco e arsénio e, naturalmente, baixaram as respetivas recuperações.	Conclusão: Teor muito baixo comparativamente ao obtido em 1994 de 5,45% de cobre e em 2015, por flutuação global, de 11%.

Como conclusões preliminares, parece ser evidente que os valores de recuperação de cobre e o teor dos concentrados ficaram muito aquém dos conseguidos nos projetos anteriores e mantém-se a tendência para flutuação de blenda e arsenopirite juntamente com a calcopirite.

<b>Ensaio E7</b>	Flutuação a pH = 4,5.	Como era de esperar, ocorreu a flutuação global dos sulfuretos, incluindo a arsenopirite.
------------------	-----------------------	---

Na Tabela 11 e Tabela 12 é possível observar os parâmetros que foram variados neste conjunto de ensaios.

*Tabela 11 Condições para flutuação do Cobre para os ensaios da 1ª fase*

Ensaio	Arejamento (min)	pH	Depressores (g/t)		Coletor (g/t)	Espumante (g/t)
			ZnSO <sub>4</sub>	AERO 7261	AEROPHINE 3418 A	Aerofroth 88
E1	0	11,8	369,92	184,96	12,33	14,80
E2	3	11,45	629,97	188,99	25,20	15,12
E3	3	12	521,74	260,87	17,39	20,87
E4	5	11,8	307,69	123,08	20,51	12,31
E5	0	12	-	-	15,97	-
E6	0	11	-	-	15,80	-
E7	0	4,15/11,5	-	-	14,68	17,62

*Tabela 12 Condições para flutuação do Zinco*

Ensaio	pH	Depressores (g/t)	Coletores (g/t)
		CuSO <sub>4</sub>	AEROPHINE 3418 A
E1	11,8	616,53	12,33
E2	11,45	629,97	12,60
E3	12	869,57	17,39
E4	11,8	512,82	10,26

*Nota: os valores exatos da dosagem de reagentes foram calculados posteriormente, ajustando o número de gotas e a quantidade de material seco usado nos ensaios, após remoção das lamas durante o desenlameamento (que variou de ensaio para ensaio).*

Finalmente, os resultados obtidos figuram nas Tabela 13 e Tabela 14.

Tabela 13 Síntese dos resultados obtidos nos ensaios de flutuação da 1ª fase

			Cu		Zn		As		
			Rp	Teor	Rec	Teor	Rec	Teor	Rec
Ensaio E1	1º Conc (1 minuto)	1,46%	0,81%	10,87%	1,29%	7,39%	3,25%	2,23%	
	2º Conc (+ 3 minutos)	4,48%	0,55%	22,39%	0,94%	16,41%	2,76%	6,02%	
	Acumulado 1º+2º	5,95%	0,61%	33,37%	1,03%	23,80%	2,88%	8,34%	
	Afundado	88,90%	0,04%	33,52%	0,12%	41,33%	1,92%	83,13%	
	Alimentação(calc)	100,00%	0,11%		0,26%		2,05%		
Ensaio E2	1º Conc (1 minuto)	1,98%	0,92%	12,65%	1,44%	8,95%	3,70%	3,53%	
	2º Conc (+ 3 minutos)	6,39%	0,67%	29,76%	1,13%	22,68%	3,36%	10,35%	
	Acumulado 1º+2º	8,37%	0,73%	42,41%	1,20%	31,62%	3,44%	12,88%	
	Afundado	84,42%	0,04%	23,47%	0,11%	29,16%	1,86%	75,71%	
	Alimentação(calc)	100,00%	0,14%		0,32%		2,07%		
Ensaio E3	1º Conc (1 minuto)	1,22%	1,44%	8,24%	1,53%	3,92%	2,93%	1,41%	
	2º Conc (+ 3 minutos)	3,48%	1,17%	19,13%	1,42%	10,40%	3,02%	4,16%	
	Acumulado 1º+2º	4,70%	1,24%	27,38%	1,45%	14,32%	3,00%	5,58%	
	Afundado	91,30%	0,05%	21,47%	0,10%	19,23%	2,23%	80,69%	
	Alimentação(calc)	100,0%	0,21%		0,47%		2,52%		
Ensaio E4	Acumulado 1º+2º (4 minutos)	4,21%	0,88%	19,28%	1,14%	10,30%	3,13%	5,09%	
	Conc Apuramento	0,51%	1,74%	4,65%	1,59%	1,75%	2,52%	0,50%	
	Afundado Apuramento	3,69%	0,76%	14,63%	1,08%	8,55%	3,22%	4,59%	
	Afundado	91,69%	0,07%	33,46%	0,27%	33,42%	2,50%	88,47%	
	Alimentação(calc)	100,0%	0,19%		0,47%		2,59%		
Ensaio E5	1º Conc (1 minuto)	11,50%	0,59%	41,91%	0,89%	27,13%	2,70%	16,50%	
	2º Conc (+ 3 minutos)	8,95%	0,50%	28,10%	0,85%	15,52%	2,80%	9,89%	
	Acumulado 1º+2º	20,45%	0,55%	70,01%	0,87%	47,29%	2,74%	29,82%	
	Afundado	79,55%	0,06%	29,99%	0,25%	40,60%	1,66%	52,12%	
	Alimentação(calc)	100,00%	0,16%		0,38%		1,88%		
Ensaio E6	1º Conc (1 minuto)	2,05%	2,21%	21,51%	3,80%	14,36%	7,40%	5,59%	
	2º Conc (+ 3 minutos)	2,84%	1,81%	29,06%	2,99%	17,36%	8,31%	9,33%	
	Acumulado 1º+2º	4,90%	1,98%	45,91%	3,33%	30,00%	7,93%	14,28%	
	Afundado	95,10%	0,12%	54,09%	0,40%	70,00%	2,45%	85,72%	
	Alimentação(calc)	100,00%	0,21%		0,54%		2,72%		
Ensaio E7	1º Conc (1 minuto)	3,38%	1,90%	37,42%	3,55%	27,21%	10,00%	15,18%	
	2º Conc (+ 3 minutos)	4,11%	0,81%	19,42%	1,50%	14,00%	6,31%	11,66%	
	Acumulado 1º+2º	7,49%	1,30%	56,84%	2,42%	41,21%	7,97%	26,84%	
	Afundado	92,51%	0,08%	43,16%	0,28%	58,79%	1,76%	73,17%	
	Alimentação(calc)	100,0%	0,17%		0,44%		2,23%		

Valores calculados

Tabela 14 Síntese dos resultados dos concentrados de blenda dos ensaios de flutuação 1ª fase

Ensaio	Rp	Concentrado de zinco					
		Teor Cu	Rec	Teor Zn	Rec	Teor As	Rec
E1	5,15%	0,70%	33,21%	1,74%	34,87%	3,40%	8,54%
E2	7,22%	0,68%	34,12%	1,73%	39,21%	2,99%	10,41%
E3	4,00%	2,72%	51,16%	7,89%	66,45%	8,66%	13,73%
E4	4,10%	2,21%	47,26%	6,40%	56,29%	4,07%	6,44%

### 9.1.1 Apreciação dos resultados dos ensaios da 1ª fase

Com base nos resultados apresentados anteriormente, foi possível avaliar o impacto das variáveis analisadas. A Figura 23, Figura 24 e Figura 25 permitem comparar a eficiência da flutuação nos diversos ensaios realizados.

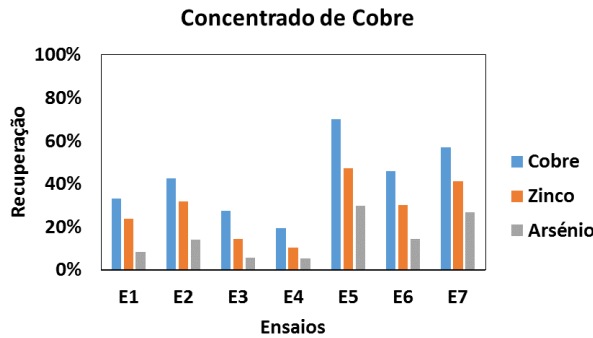


Figura 23 Recuperação dos diferentes metais obtidos no concentrado de cobre dos ensaios da 1ª fase

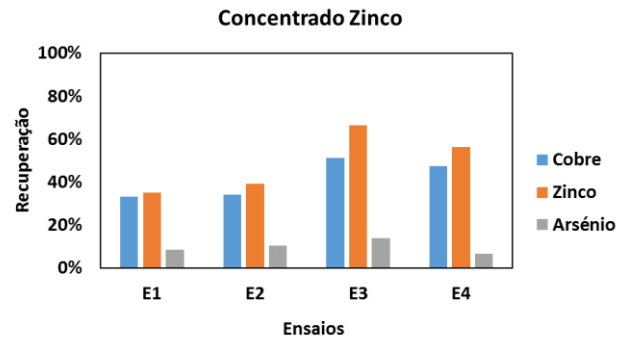


Figura 24 Recuperação dos diferentes metais obtidos no concentrado de zinco dos ensaios da 1ª fase

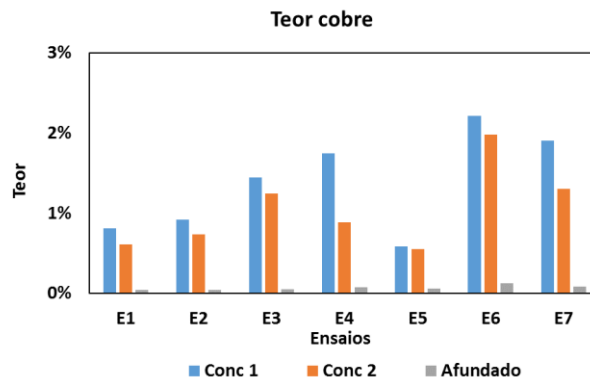


Figura 25 Teor de Cobre obtido nos ensaios da 1ª fase

Sendo que:

Conc1 – 1º Concentrado de Cobre obtido na flutuação durante 1 minuto

Conc2 – Total em cobre obtido pela junção dos dois concentrados de cobre obtidos ao fim de 1 minuto + 3 minutos

Afundado -Material que fica no afundado, não é flutuado.

Os resultados acima descritos podem igualmente ser apreciados através da representação de Mayer,  $\text{Rendimento\_Ponderal} \times \text{Recuperação}$ , cuja leitura pode ser efetuada da seguinte forma:

Sabendo que o Rendimento Ponderal é o quociente entre a massa de concentrado obtido pela massa de alimentação ( $R_p = \frac{c}{A}$ ) e que a Recuperação é a razão entre a massa de substância útil obtida nos concentrados e a existente no minério tal-qual ( $Rec = \frac{c \cdot c}{A \cdot a}$ ), a Recuperação obtém-se multiplicando o Rendimento Ponderal pelo quociente entre o teor do concentrado e o teor da alimentação ( $Rec = R_p \times \frac{c}{a}$ ), concluindo-se que a Recuperação e o Rendimento Ponderal variam



em razão direta: quando sobe a Recuperação, sobe o Rendimento Ponderal; se sobem na mesma proporção, significa que o teor do concentrado se mantém; se a Recuperação sobre numa proporção maior do que o Rendimento Ponderal, significa que o teor do concentrado subiu e vice versa.

Assim seja, uma separação representada por um ponto na representação de Mayer; unindo esse ponto com a origem dos eixos, essa reta tem a expressão ( $Rec = Rp \times \frac{c}{a}$ ), mostrando que o declive é  $\frac{c}{a}$ ; considerando o teor da alimentação (a) constante, o declive é uma medida do teor do concentrado, mais concretamente, é o valor do concentrado em unidades do teor de alimentação; se a Recuperação aumentar por incorporação de mistos mais pobres, o Rendimento Ponderal vai aumentar mais que a Recuperação e, naturalmente, o declive da reta que une o novo ponto à origem vai diminuir, ou seja, o teor do concentrado vai também descer (Machado Leite, 1986).

Quando a Recuperação é igual ao Rendimento Ponderal, portanto o declive  $\frac{c}{a} = 1$ , a sua representação é uma reta a 45°, ou seja, o teor do concentrado será igual ao teor da alimentação. A essa reta designamos o limite de eficiência. Nas separações de menor qualidade, devido à possível má libertação do minério, os pontos tenderão a estar abaixo do limite de eficiência, próximas do limite inferior do gráfico.

Assim sendo, nas fases seguintes a apresentação de resultados será realizada através da curva de Mayer, pois esta permite obter toda a informação necessária à análise da performance da flutuação, remetendo para anexo os gráficos de barras.

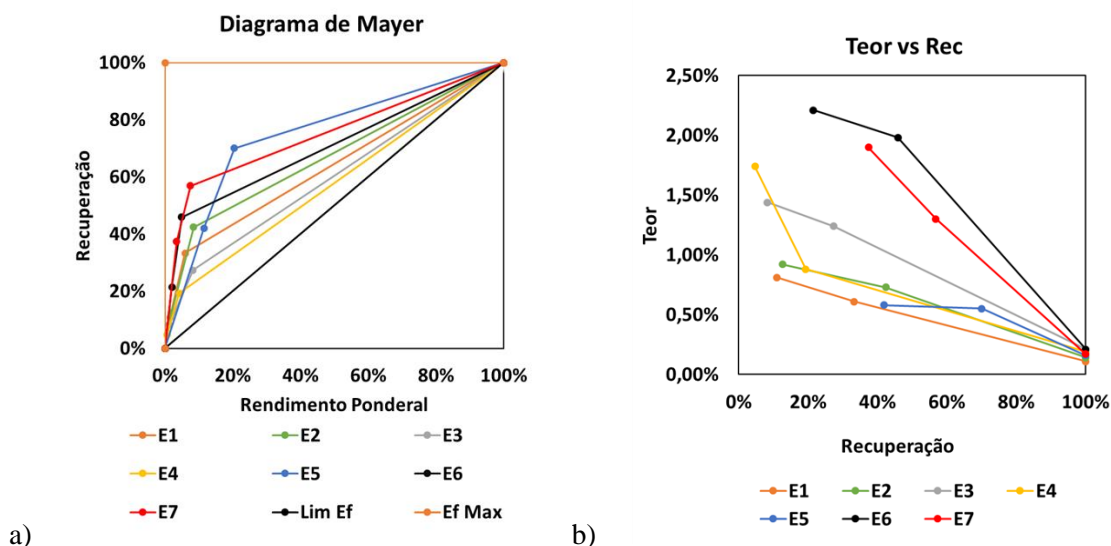


Figura 26 Análise dos resultados da 1ª fase: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação

Nota: Lim Ef corresponde à representação do limite de eficiência, e o Ef Max corresponde à representação de eficiência máxima.

A observação das curvas de Mayer permite concluir que os melhores resultados foram obtidos nos ensaios E6 e E7, pois evidenciam recuperações mais elevadas com rendimentos ponderais mais baixos, o ensaio E5 atinge uma maior recuperação, mas à custa de concentrados substancialmente mais pobres.

O afastamento generalizado de todos os ensaios à representação correspondente à eficiência máxima (representado pela curva Ef Max na Figura 26) é um indicador da má qualidade das separações efetuadas, a qual pode derivar de libertação insuficiente ou de ineficiências técnicas. Afastada a hipótese da forte presença de mistos, o cerne do problema ficará centrado na dificuldade da Flutuação por Espumas ser suficientemente eficaz para a recuperação de sulfuretos com longo tempo de armazenamento em escombreira e, simultaneamente, seletiva para a calcopirite.

Igual leitura pode ser obtida a partir da representação convencional Teor x Recuperação. De modo geral observa-se que nenhuma das curvas Teor x Recuperação evidencia a forma pronunciadamente côncava tendente para o canto superior, típica de uma boa separação – maiores teores compatíveis com melhores recuperações.

Analisando os vários gráficos em conjunto, é possível verificar que o ensaio E6 alcança melhores resultados que o ensaio E7.

Os resultados obtidos apontam para:

- Necessidade de realização de desenlameamentos para extração dos finos;
- Aumento do calibre de corte no desenlameamento permite uma melhoria no processo de flutuação por espumas;
- A flutuação global de calcopirite permite recuperações de cobre acumulado na ordem dos 45% e teores de aproximadamente de 2%;
- A pH ácido, o teor e a recuperação de arsénio aumentam;
- Com a diminuição de pH de 12 para 11 sobem os teores dos 3 sulfuretos e baixam as respetivas recuperações.

## 9.2. Ensaios Exploratórios 2ª Fase

Terminada a 1ª fase de ensaios, tudo indicava que a flutuação deveria ser conduzida com o mínimo consumo de reagentes, incluindo não ser necessário depressor da blenda, dado que os ensaios conduzidos com esse reagente não conduziram a melhores resultados.

Foi igualmente verificado que a amostra recebida evidenciou possuir restos de reagentes que terão sido usados anteriormente, situação que não deverá ser alheia à discussão sobre a necessidade de reduzir o consumo de químicos durante a série de ensaios realizada.

Contudo, embora os resultados tenham apontado no sentido de o depressor ser desnecessário, não se podia ignorar que há forte tendência de a blenda e a arsenopirite flutuarem conjuntamente com a calcopirite, isto é, a flutuação diferencial não se mostrava seletiva para a calcopirite em presença desses outros dois sulfuretos. Quando este assunto foi discutido com o staff técnico da empresa, fomos informados que atualmente estava a ser usado na secção de Flutuação do Cobre o depressor Aero7261 (reagente polimérico sintético que permite o aumento da seletividade para minérios com bastante quantidade de pirite) com bons resultados tanto para a blenda como para a arsenopirite.

Assim, a 2ª fase de ensaios exploratórios foi conduzida utilizando o depressor sugerido pela empresa e o coletor usado anteriormente, adotando uma dosagem standard correspondente ao dobro da utilizada no ensaio E6 anterior. Optou-se por utilizar apenas 850 g de material em cada ensaio. Todos os ensaios foram precedidos de uma etapa de desenlameamento para remoção do material ultrafino.

A Figura 27 apresenta o esquema aplicado neste conjunto de ensaios de flutuação.

Flutuação Calcopirite:

- pH = 10
- Depressor AERO 7261 a 200 g/t
- Coletor Aerophine 3418 A a 30g/t
- Após 1 minuto, retira o 1º concentrado de cobre
- Após mais 3 minutos, retira o 2º concentrado de cobre

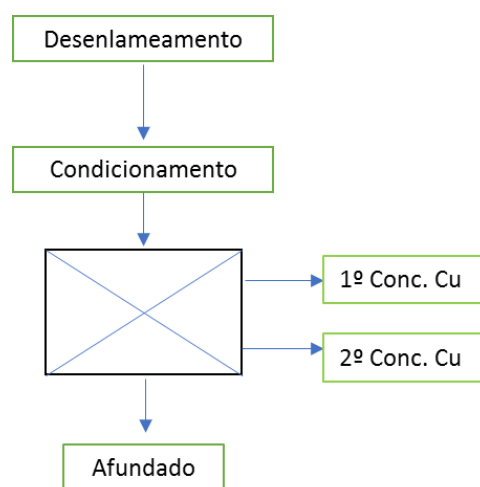


Figura 27 Esquema dos ensaios de flutuação da 2ª fase

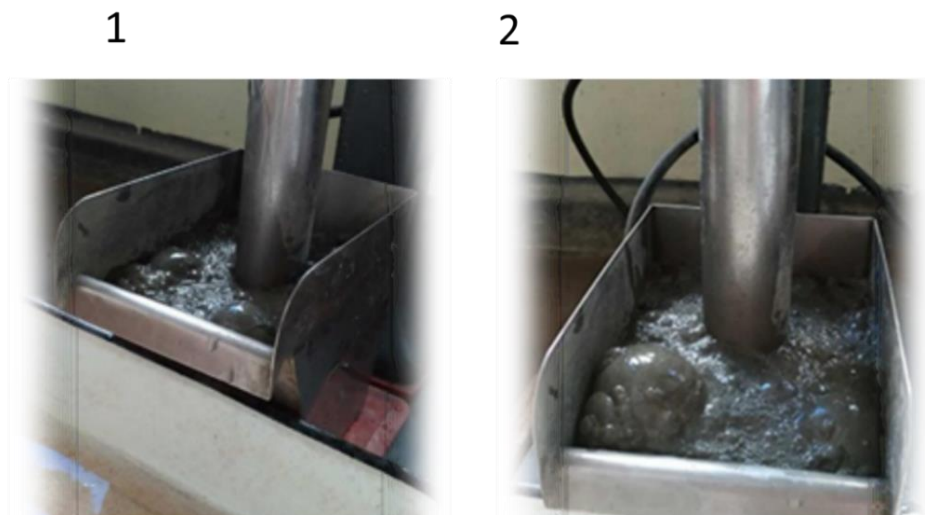


Figura 28. (1) - Momento em que se inicia a entrada de ar na célula promovida pela pressão negativa gerada na parte inferior do impulsor, (2) - Formação de espumas.

A Tabela 15 apresenta o esquema cronológico e principais considerações face aos resultados que iam sendo obtidos.

Tabela 15 Descrição dos ensaios realizados na 2ª fase

	Teste	Resultado	Hipótese
<b>Ensaio Pn1</b>	Ensaio standard: pH=10 (diminuição de pH aumenta a recuperação de cobre), 200 g/t depressor AERO 7261 e 30 g/t coletor AEROPHINE 3418 A.	Resultados muito semelhantes ao ensaio E6 da 1ª fase, com redução da recuperação de zinco e arsénio, mas sem alteração dos parâmetros do cobre.	Hipótese - testar a lavagem da amostra para expurgar restos de reagentes anteriores.
<b>Ensaio Pn3</b>	Uso de um detergente convencional antes da adição de reagentes.	Recuperação do valor acumulado de cobre subiu para a ordem dos 82% e o teor do primeiro concentrado de cobre retirado durante 1 minuto atingiu os 3,50%; no entanto, o teor do concentrado acumulado apenas atingiu 1,33%. Subiram igualmente as recuperações de zinco e arsénio no concentrado de cobre; no entanto, o cobre no afundado diminui.	Hipótese - como a lavagem com detergente se mostrou de difícil realização prática, colocou-se a hipótese de alterar as condições de Eh da polpa, baixando-o.

<b>Ensaio Pn6</b>	Adição prévia de sulfito para promover um abaixamento do Eh da polpa e tentar reverter a ativação da blenda e da arsenopirite.	Recuperação do valor acumulado de cobre atinge 53% e o teor sobe para 1,4%, ambos os valores ligeiramente melhores que no ensaio Pn1.	Hipótese – testar um scrubbing antecedendo o desenlameamento, como alternativas à “lavagem” e à redução do Eh na tentativa de desativação da blenda e da arsenopirite.
<b>Ensaio Pn7</b>	“Scrubbing” antecedendo o desenlameamento.	Recuperação do valor acumulado de cobre subiu para 70% e o teor para 1,96%, mas blenda e arsenopirite continuam a flutuar no concentrado de calcopirite.	Hipótese - finos em excesso podem estar a promover arrastamentos indesejáveis (flutuação falsa – Pita, 2000).
<b>Ensaio Pn8</b>	Repetição do ensaio Pn1, com mais 1 ciclo de desenlameamento prévio (aumento da rejeição de ultrafinos de 30% para 40%).	Aumento da recuperação do valor acumulado de cobre para 58% e teor para 1,82%, relativamente a Pn1 e Pn6, mas inferior aos resultados de Pn7.	Hipótese – aumentar o calibre de desenlameamento.
<b>Ensaio Pn9</b>	Desenlameamento sobre crivo de 0,038 mm, extraindo 47% dos finos (quase a totalidade!).	Recuperação do valor acumulado de cobre subiu para 64% e o teor para 2,71%.  Melhor valor acumulado atingido relativamente aos ensaios anteriores.	

A conclusão geral a extrair aponta para que o “scrubbing” e o desenlameamento eficaz promovem o desempenho da flutuação da calcopirite.

Todavia, não se verificam melhorias significativas na seletividade, dado que continua a ser patente uma tendência para a blenda e a calcopirite flutuarem conjuntamente com a calcopirite, se bem que de forma menos expressiva, situação que impede a obtenção de teores de cobre acima de 4%.

Na Tabela 16 é possível observar as condições aplicadas a cada um dos ensaios.

Tabela 16 Condições dos ensaios da 2ª fase para flutuação de Cobre

		Depressor (g/t)	Coletor (g/t)		
Ensaio	pH	AERO 7261	AEROPHINE 3418	A	Obs:
Pn1	10	200		30	
Pn3	10	200		30	Lavagem com detergente
Pn6	10	200		30	Sulfito 0,4g/kg
Pn7	10	200		30	Scrubbing
Pn8	10	200		30	Desenlameamento mais vigoroso
Pn9	10	200		30	Desenlameamento crivo

Na Tabela 17 apresentam-se os resultados dos ensaios exploratórios de 2ª fase sendo que o 1º concentrado foi retirado ao fim de um minuto, e o 2º concentrado ao fim de mais três minutos.

Tabela 17 Síntese dos resultados obtidos nos ensaios de flutuação da 2ª fase

			Cu		Zn		As	
			Rp	Teor	Rec	Teor	Rec	Teor
Pn1	1º Conc (1 minuto)	1,63%	1,43%	16,37%	2,84%	9,23%	7,10%	3,59%
	2º Conc (+ 3 minutos)	3,99%	1,03%	28,94%	2,11%	16,84%	6,50%	8,07%
	Acumulado 1º+2º	5,62%	1,15%	45,30%	2,32%	26,10%	6,67%	11,67%
	Afundado	94,38%	0,08%	54,70%	0,39%	73,93%	3,01%	88,33%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,14%		0,50%		3,21%	
Pn3	1º Conc (1 minuto)	1,33%	3,48%	27,19%	4,91%	12,13%	8,54%	3,56%
	2º Conc (+ 3 minutos)	9,07%	1,02%	54,46%	3,36%	56,70%	9,07%	25,83%
	Acumulado 1º+2º	10,40%	1,33%	81,65%	3,55%	68,88%	9,00%	29,39%
	Afundado	89,60%	0,03%	18,35%	0,18%	31,17%	2,51%	70,61%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,17%		0,54%		3,19%	
Pn6	1º Conc (1 minuto)	2,3%	1,79%	24,53%	3,09%	14,97%	6,84%	4,91%
	2º Conc (+ 3 minutos)	3,9%	1,21%	28,42%	2,35%	19,52%	7,90%	8,85%
	Acumulado 1º+2º	6,3%	1,42%	53,00%	2,62%	34,50%	7,06%	13,76%
	Afundado	93,8%	0,08%	47,00%	0,33%	65,50%	2,95%	86,24%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,17%		0,48%		3,31%	
Pn7	1º Conc (1 minuto)	3,39%	3,00%	57,49%	5,48%	38,79%	9,39%	10,02%
	2º Conc (+ 3 minutos)	2,99%	0,77%	13,12%	2,14%	13,37%	7,68%	7,23%
	Acumulado 1º+2º	6,39%	1,96%	70,61%	3,91%	52,16%	8,59%	17,30%
	Afundado	93,61%	0,05%	29,39%	0,25%	47,84%	2,81%	82,74%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,18%		0,48%		3,20%	
Pn8	1º Conc (1 minuto)	2,05%	2,79%	26,04%	3,76%	13,03%	7,54%	4,75%
	2º Conc (+ 3 minutos)	4,92%	1,41%	31,58%	2,51%	20,88%	7,14%	10,80%
	Acumulado 1º+2º	6,97%	1,82%	57,63%	2,88%	33,91%	7,26%	15,56%
	Afundado	93,03%	0,10%	42,37%	0,42%	66,09%	2,95%	84,44%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,22%		0,59%		3,25%	
Pn9	1º Conc (1 minuto)	2,10%	3,52%	39,18%	4,79%	17,98%	8,50%	5,49%
	2º Conc (+ 3 minutos)	2,33%	1,99%	24,61%	2,94%	12,26%	5,71%	4,10%
	Acumulado 1º+2º	4,43%	2,71%	63,79%	3,81%	39,34%	7,03%	9,60%
	Afundado	95,57%	0,07%	36,21%	0,40%	69,76%	3,07%	90,40%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,19%		0,56%		3,24%	

Valores calculados

### 9.2.1 Apreciação dos resultados dos ensaios da 2ª fase

Os dados obtidos durante os ensaios acima descritos conduziram à preparação dos gráficos apresentados na Figura 29 que refletem a influência dos diferentes tratamentos aplicados à amostra anteriormente à flutuação.

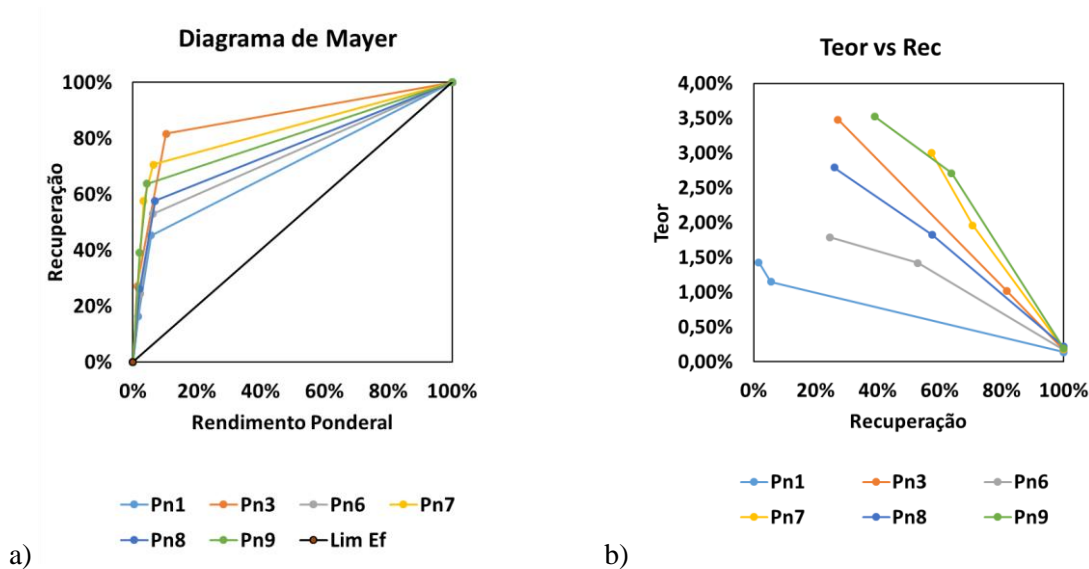


Figura 29 Análise dos resultados da 2ª fase: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação

Na Figura 29 é possível observar o diagrama de Mayer e a curva teor vs recuperação relativos aos ensaios da 2ª fase deste estudo. A representação de Mayer, à semelhança do que foi explicado anteriormente na 1ª fase, permite verificar a má qualidade das separações efetuadas devido ao afastamento das curvas relativamente à curva de eficiência máxima. Podemos verificar que o ensaio Pn3 é o ensaio mais distante do limite de eficiência, e por isso é aquele que evidencia o melhor resultado, atingindo recuperações mais elevadas. Neste ensaio, previamente à flutuação, foi realizada uma lavagem com detergente. Apesar de apresentar os melhores resultados, foi excluído juntamente com os ensaios Pn7 e Pn9 devido à inviabilidade deste processo a nível industrial. Deste modo resta apenas comparar os ensaios Pn1, Pn6 e Pn8. A observação das representações gráficas permite concluir que o ensaio Pn8 é aquele que apresenta melhor eficiência. Tal como foi referido, apesar de se ter realizado nas mesmas condições que o ensaio Pn1, o aumento de calibre de corte na fase de desenlameamento permitiu alcançar melhores resultados, no que diz respeito ao teor e à recuperação.

Tendo em vista as reflexões anteriores, é possível obter as seguintes conclusões:

- A adição do depressor a 200 g/t permite que a recuperação de zinco e de arsénio no concentrado de cobre diminuía, tornando o concentrado de cobre mais limpo;

- Desenlameamentos na ordem dos 30-40%, como concluído na 1ª fase, aumentam a recuperação e melhoram o processo de flutuação, obtendo-se recuperações de 58% de acumulado de cobre;
- As etapas de tratamento realizadas previamente à flutuação melhoram o processo; no entanto, podem ser uma desvantagem no “scale-up” industrial;
- A aplicação de uma fase de “scrubbing” demonstrou melhorias no processo, devendo ser analisada futuramente.

### 9.3. Ensaios Exploratórios 3ª Fase (fatorial)

Embora os ensaios da 2ª fase tenham mostrado que a intensidade das operações prévias de “limpeza” (desenlameamentos, lavagens, “scrubbing”) apontavam para melhoria do desempenho da flutuação da calcopirite, não se observou melhoria significativa na seletividade relativamente à blenda e à arsenopirite. Considerou-se assim que a única ação de preparação prévia da polpa industrialmente realizável seria o desenlameamento, devendo ser o mais intenso possível, porventura representado por 5 ciclos de remoção de polpa e adição de água.

O ensaio Pn8, no qual foi aplicado um processo de desenlameamento simples, apresentou resultados de flutuação satisfatórios aproximando-se assim daquilo que se pretende a nível industrial. Decidiu-se então criar um plano fatorial com base no ensaio Pn8, variando 3 parâmetros (pH, dose de depressor e dose de coletor) em dois níveis cada, tal como descrito no esquema da Figura 30, avaliando o comportamento da flutuação da calcopirite e da seletividade relativamente à blenda e à arsenopirite.

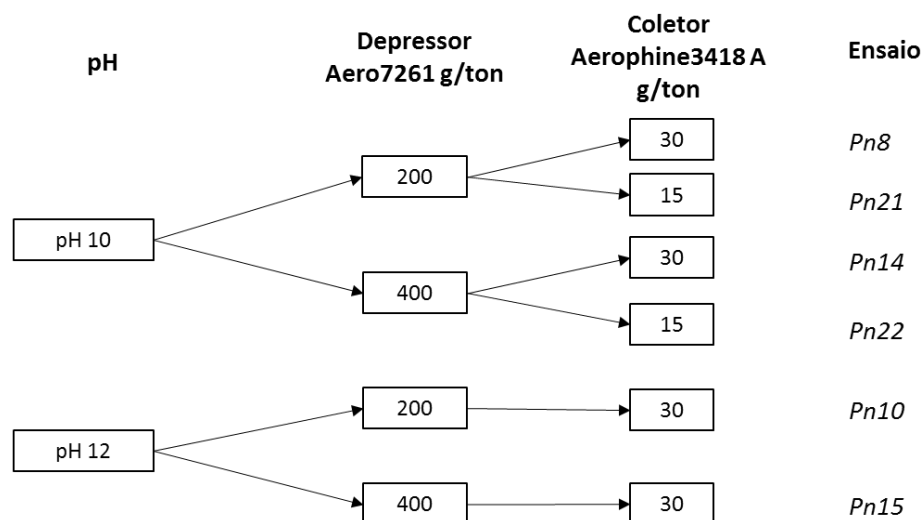


Figura 30 Plano fatorial realizado na 3ª fase dos ensaios



Na realização destes ensaios foi utilizada a célula de flutuação Leeds, em vez da tradicional célula Denver, uma vez que célula permite controlar a entrada de ar utilizado na geração de bolas, bem como um controlo mais eficaz do nível da polpa. Estes dois sistemas, não disponíveis na célula Denver, permitiram trabalhar com um colchão de espumas mais alto, potenciando a obtenção de concentrados mais puros, situação que se afigurava benéfica para obter os teores de cobre no concentrado de calcopirite acima do que tinha sido conseguido nos ensaios anteriores.

Os ensaios desta 3ª fase realizaram-se com 1 kg de amostra, uma agitação de 1250 rpm e com uma aerização de 5 L/min a 10 L/min. A Figura 31 mostra o esquema aplicado nos ensaios de 3º Fase.

O procedimento da Flutuação Calcopirite foi o seguinte:

- Regulação do pH
- Adição do depressor AERO 7261
- Adição do coletor Aerophine 3418 A
- Recolha do 1º concentrado de cobre durante 1 minuto
- Recolha do 2º concentrado de cobre durante mais 3 minutos

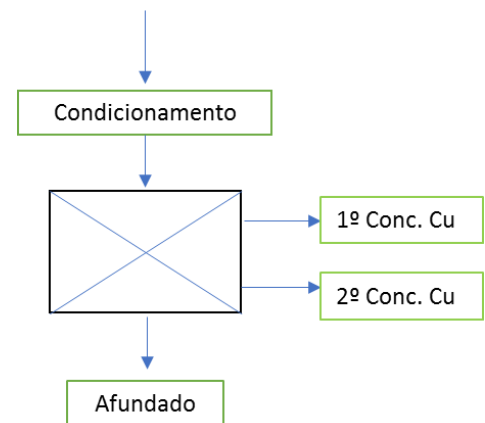


Figura 31 Esquema dos ensaios de flutuação da 3ª fase

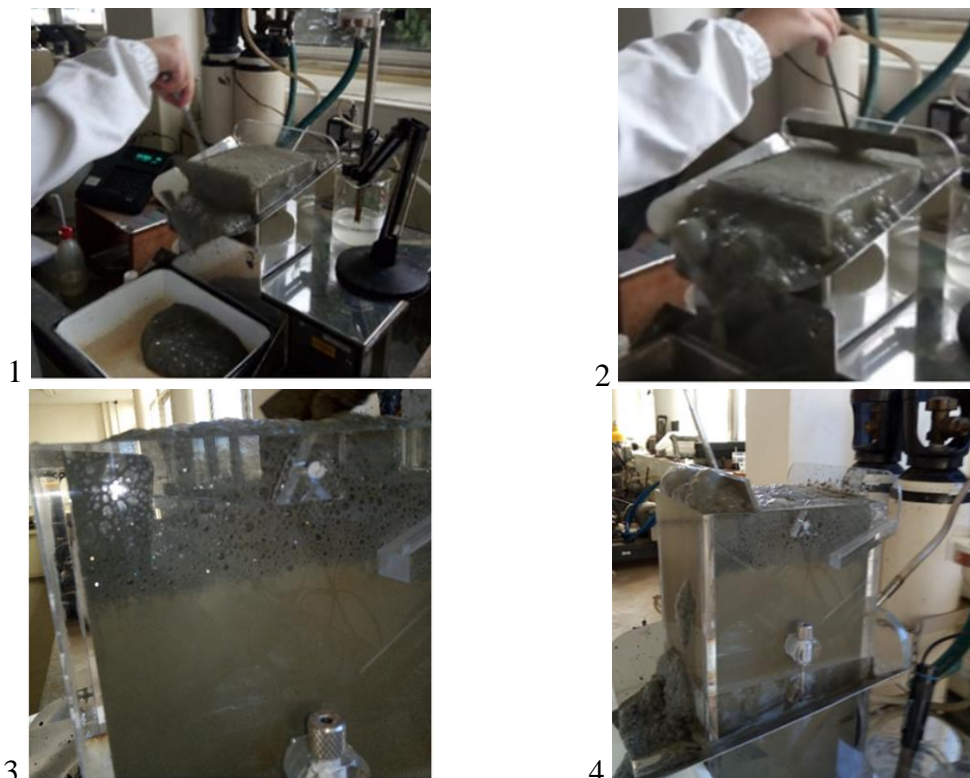


Figura 32 1- Concentrado de cobre flutuado no 1º minuto, 2- Concentrado de Cobre flutuado nos 3 minutos seguintes, 3- Colchão de espumas, 4- Extração das espumas

Os resultados obtidos nos ensaios da 3ª fase podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18 Síntese dos resultados obtidos nos ensaios realizados na 3ª fase

			Cu		Zn		As	
		Rp	Teor	Rec	Teor	Rec	Teor	Rec
Pn8	1º Conc (1 minuto)	2,05%	2,79%	26,04%	3,76%	13,03%	7,54%	4,75%
	2º Conc (+ 3 minutos)	4,92%	1,41%	31,58%	2,51%	20,88%	7,14%	10,80%
	Acumulado 1º+2º	6,97%	1,82%	57,63%	2,88%	33,91%	7,26%	15,56%
	Afundado	93,03%	0,10%	42,37%	0,42%	66,09%	2,95%	84,44%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,22%		0,59%		3,25%	
Pn10	1ºConc	3,67%	1,52%	25,01%	3,01%	20,37%	5,49%	6,80%
	2ºConc	4,86%	0,94%	20,48%	1,87%	16,76%	6,36%	10,44%
	Acumulado 1º+2º	8,53%	1,19%	45,49%	2,36%	37,13%	5,99%	17,24%
	Reclamação	1,79%	0,28%	2,24%	0,51%	1,68%	5,22%	3,15%
	Afundado	89,68%	0,13%	52,26%	0,37%	61,19%	2,63%	79,62%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,22%		0,54%		2,96%	
Pn14	1º Conc (1 minuto)	3,11%	2,29%	39,77%	3,40%	19,92%	5,28%	5,61%
	2º Conc (+ 3 minutos)	2,40%	1,46%	19,63%	2,77%	12,56%	6,96%	5,73%
	Acumulado 1º+2º	5,51%	1,93%	59,41%	3,13%	32,48%	6,01%	11,34%
	Reclamação	2,81%	0,30%	4,71%	0,67%	3,55%	6,39%	6,14%
	Afundado	91,68%	0,07%	35,89%	0,37%	63,98%	2,63%	82,52%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,18%		0,53%		2,92%	
Pn15	1º Conc (1 minuto)	2,86%	1,25%	17,00%	2,23%	11,63%	5,51%	5,25%
	2º Conc (+ 3 minutos)	4,24%	1,17%	23,60%	2,12%	16,40%	6,34%	8,95%
	Acumulado 1º+2º	7,10%	1,20%	40,60%	2,16%	28,03%	6,01%	14,20%
	Reclamação	1,28%	0,45%	2,74%	0,76%	1,78%	5,86%	2,50%
	Afundado	91,62%	0,13%	56,65%	0,42%	70,19%	2,73%	83,30%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,21%		0,55%		3,00%	
Pn21	1º Conc (1 minuto)	2,34%	2,40%	39,07%	3,40%	19,05%	4,60%	3,34%
	2º Conc (+ 3 minutos)	3,47%	1,20%	28,88%	2,30%	19,05%	5,70%	6,13%
	Acumulado 1º+2º	5,81%	1,68%	67,95%	2,74%	38,10%	5,26%	9,47%
	Afundado	94,19%	0,05%	32,05%	0,27%	61,90%	3,10%	90,53%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,14%		0,42%		3,23%	
Pn22	1º Conc (1 minuto)	2,93%	2,80%	45,91%	3,70%	24,40%	4,00%	3,49%
	2º Conc (+ 3 minutos)	2,62%	1,40%	20,58%	2,60%	15,37%	4,70%	3,67%
	Acumulado 1º+2º	5,55%	2,14%	66,50%	3,18%	39,77%	4,33%	7,16%
	Afundado	94,45%	0,06%	33,50%	0,28%	60,23%	3,30%	92,84%
	Alimentação (calc)	100,00%	0,18%		0,44%		3,36%	

Valores calculados

Nota: Enquanto que nas fases anteriores o desenlameamento era realizado antes de cada ensaio obtendo-se quantidades diferentes de desenlameados em cada ensaio, nesta fase foi realizado um desenlameamento global, obtendo-se 37% de lamas.

### 9.3.1 Apreciação dos resultados dos ensaios da 3ª fase

Com os resultados obtidos no fatorial descritos na Tabela 18 foi possível realizar as seguintes representações gráficas:

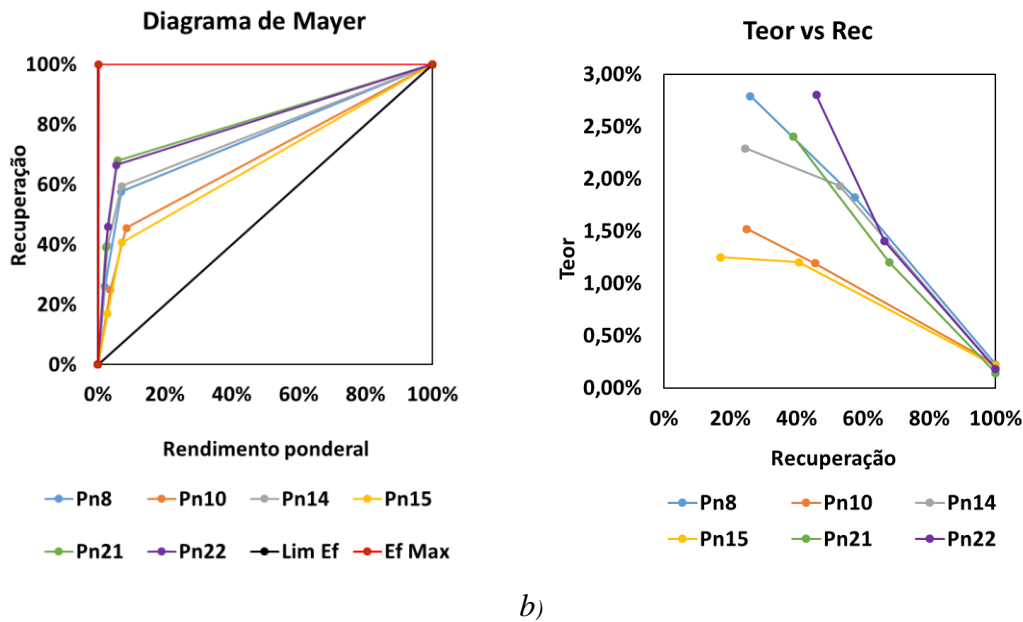


Figura 33 Análise dos resultados da 3ª fase: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação

A observação do diagrama de Mayer, representado na Figura 33, permite concluir que a eficiência da flutuação aumenta quando esta é realizada a pH = 10, verificando-se uma clara aproximação da curva de Mayer à curva de limite de eficiência nos ensaios realizados a pH 12 – Pn10 e Pn15. As curvas representadas estão agrupadas em 3 zonas, sendo que as quatro curvas mais à esquerda são as de pH = 10 e as duas mais à direita são a pH = 12.

Sobre o ponto de vista da dosagem de coletor, é possível verificar, através da Figura 33, que os ensaios realizados com pH semelhante e menor dosagem de coletor conduzem a melhores resultados, aumentando a recuperação e teor em Cu. Relativamente à dosagem de depressor, verifica-se que o seu aumento permite uma melhor depressão dos metais penalizantes (Zn e As), conduzindo à obtenção de um concentrado mais limpo (Tabela 18). No entanto, deve ser referido que a variação na dosagem de depressor apenas provoca ligeiras alterações na eficiência da flutuação, sendo uma variável com menor impacto no processo, relativamente ao pH e ao coletor.

A curva teor vs recuperação permite obter conclusões semelhantes, mostrando claramente que o ensaio Pn22 é aquele que apresenta uma melhor relação entre estas duas variáveis.

A análise anterior pode ser condensada através das seguintes conclusões:

- A flutuação apresenta melhores resultados quando efetuada a pH = 10;
- Para obter uma melhor seletividade no processo de flutuação, deve-se usar 400 g/t de depressor e 15 g/t de coletor (ensaio Pn22);
- A dosagem 400 g/t de depressor torna o concentrado de cobre mais limpo;

- O facto de se obter melhores recuperações com depressor a 200 g/t a pH = 10 (Ensaio Pn21) não se torna determinante na escolha, pois nesta fase o mais importante é conseguir um concentrado de cobre com menor teor de Zn e As (ensaio Pn22).

## 10. Estudo da cinética da Flutuação

Nesta fase do trabalho surge a necessidade de estudar a cinética da flutuação como instrumento de medição das diferenças de comportamento entre calcopirite, blenda e arsenopirite.

Uma vez que nas fases de estudo anterior não conseguimos obter teores de cobre mais elevados, nem próximos do estudo realizado pelo LNEG em 2015 realizou-se mais um ensaio cujos concentrados foram retirados ao fim de 20, 60, 120, 240 e 360 segundos de forma a estudar a evolução do teor e da recuperação ao longo do tempo. O resultado deste ensaio pode ser observado na Tabela 19.

Tabela 19 Síntese dos resultados do ensaio da cinética

		Tempo (s)	Rp	Cu		Zn		As	
				Teor	Rec	Teor	Rec	Teor	Rec
Ensaio da cinética	1º Conc	20	2,01%	1,65%	21,13%	2,58%	12,10%	4,43%	2,89%
	2º Conc	60	1,50%	1,89%	18,15%	2,92%	10,27%	4,76%	2,33%
	3º Conc	120	2,11%	1,62%	21,78%	2,81%	13,84%	5,90%	4,04%
	4º Conc	240	2,11%	1,00%	13,44%	2,14%	10,54%	6,72%	4,60%
	5º Conc	360	1,10%	0,61%	4,32%	1,06%	2,73%	6,98%	2,50%
	Afundado		91,17%	0,04%	21,18%	0,24%	50,52%	2,82%	83,63%
	Alimentação		100%	0,16%		0,43%		3,07%	

Valor calculado

Na Figura 34 é possível observar o gráfico que relaciona a evolução do teor e da recuperação ao longo do tempo. Este foi obtido através do cálculo dos produtos acumulados de teor e recuperação de cada metal.

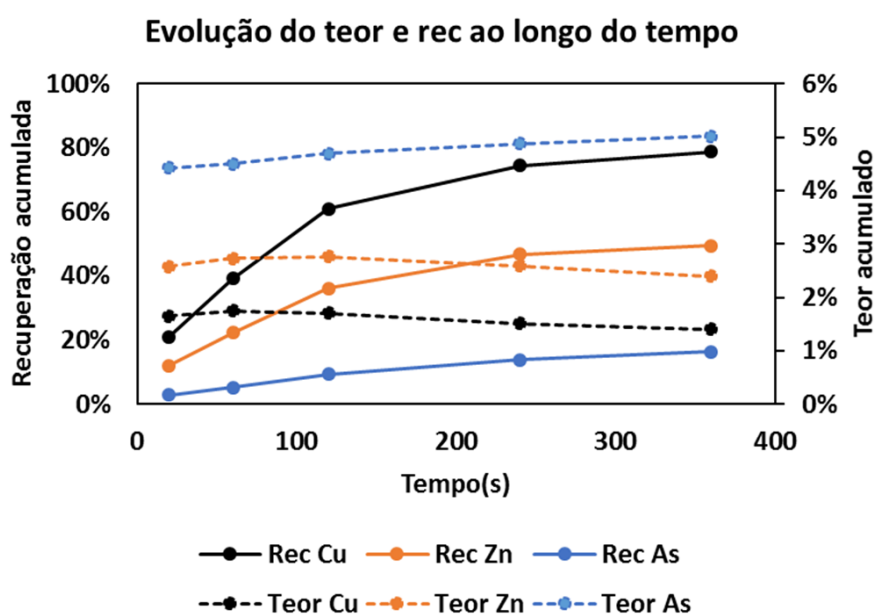


Figura 34 Evolução do teor e recuperação ao longo do tempo

Este procedimento experimental permitiu alcançar as seguintes conclusões:

- A cinética da flutuação da calcopirite é a mais rápida, seguindo-se a da blenda e por fim a da arsenopirite;
- A evolução da Recuperação com o tempo não tenderá para o valor 100%, com nenhum dos sulfuretos, mas sim para valores limite claramente inferiores, sendo esse valor para a blenda inferior ao da calcopirite e o da arsenopirite o menor dos três;
- Verifica-se que o teor do concentrado em Cu e em Zn diminui ao longo do tempo, como seria de esperar, uma vez que há tendência para que as partículas mistas mais pobres flutuem à medida que o tempo decorre, sendo que as mais ricas flutuam logo nos primeiros instantes; contudo, essa descida não é muito acentuada porque o primeiro valor encontrado nos primeiros instantes é já um valor demasiado baixo. Este comportamento aponta para uma baixa seletividade do processo para a calcopirite em face da blenda e da arsenopirite, pese embora as condições experimentais tenham sido definidas para deprimir a blenda e a arsenopirite, usando depressor adequado e regulando o pH para meio alcalino apropriado;
- Relativamente ao teor da arsenopirite, é até visível um ligeiro aumento ao longo do tempo, o que pode ser explicado pela maior lentidão da cinética que introduz tardiamente no concentrado maior percentagem de partículas de arsenopirite;
- De um modo geral, pode concluir-se, comparativamente, que não foram atingidos teores de cobre no concentrado na ordem dos 18% - 20%, como em estudos anteriores. Independentemente de considerações que serão feitas mais à frente na retoma deste assunto, desde já deve-se assinalar que a maior diferença entre a amostra estudada neste trabalho e a desses estudos anteriores é o teor inicial de cobre inferior e o de arsénio muito superior.

Para complementar o estudo da cinética de flutuação, efetuou-se o ajuste dos resultados experimentais ao Modelo Cinético teórico Fast& Slow+ $R_{\infty}$ .

Este ajuste implica como referido no capítulo 2.6 a determinação dos parâmetros que obedecem a este modelo, o  $K_F$ ,  $K_S$ ,  $F_F$  e  $R_{\infty}$ . O calculo matemático foi realizado no software Excel utilizando a ferramenta “solver” para obter o conjunto dos 4 parâmetros que conduzem à melhor aproximação da previsão do modelo aos resultados experimentais – o “solver” é um algoritmo de otimização que, partindo de um “guess” inicial para os 4 parâmetros, procura a solução que minimiza a soma do quadrado das diferenças entre a resposta do modelo e os dados reais.

Como anteriormente descrito, este modelo cinético contempla a existência de três famílias de partículas: uma com velocidade elevada de flutuação  $K_F$ , outra de velocidade lenta  $K_S$  e, ainda, uma que não flutua (ou flutua a velocidade zero): a fração “rápida” tem a representatividade  $F_f$

na população e a que não flutua  $R^\infty$ , deduzindo-se que a representatividade da família mais lenta é igual a  $F_S = (R^\infty - F_F)$ .

Dado que a ferramenta utilizada desenvolve a otimização numérica no Domínio Real, foram inicialmente colocadas 5 restrições, a saber:

- $K_F$  e  $K_S$  têm que ser inferiores ou iguais a 1 – são velocidades cinéticas definidas como “probabilidade de flutuação instantânea”
- $K_F$  deve ser maior ou igual ao valor de  $K_S$  – para coerência do próprio modelo;
- $R^\infty$  deve ser menor ou igual a 1 – porque é uma fração de massa;
- $F_F$  deve ser menor ou igual a  $R^\infty$  – para cumprimento do balanço de massa.

No quadro seguinte apresentam-se os resultados do ajuste do modelo cinético Fast & Slow +  $R^\infty$  aos dados experimentais do ensaio cinético, considerando separadamente a flutuação de cada um dos constituintes do sistema – Cu, Zn e As.

Tabela 20 Parâmetros obtidos pela ferramenta “solver” de modo a obter um valor mínimo entre a recuperação esperada e a obtida com as condições indicadas na tabela

	Parâmetros				Condições
	$K_F$	$K_S$	$F_F$	$R^\infty$	
Cobre	1	0,0104	0,0645	0,8075	$K_F \leq 1$
Zinco	1	0,0090	0,0355	0,5184	$K_S \leq 1$
Arsénio	0,0057928	0,0058	0,1859	0,1859	$F_F \leq R^\infty$
					$R^\infty \leq 1$
					$K_F \geq K_S$

Analisando a Figura 35, que compara a cinética de flutuação obtida através do modelo e a que foi obtida experimentalmente, é possível verificar que os ajustes são de boa qualidade devido à sobreposição do modelo e dos dados experimentais.

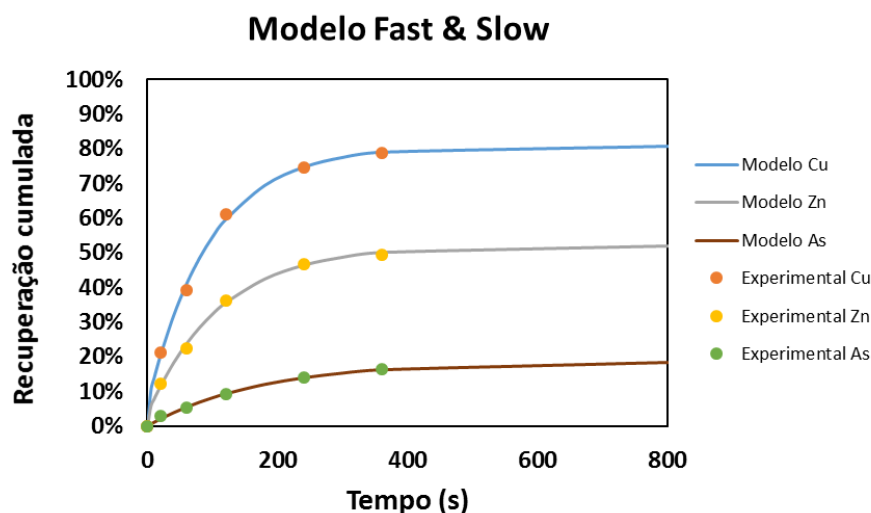


Figura 35 Ajuste do Modelo Fast & Slow para Cobre, Zinco e Arsénio

Merece aqui afirmar-se que a robustez do ajuste foi testada: utilizando-se pontos de partida diferentes, ou seja, dando valores iniciais diferentes a  $K_F$ ,  $K_S$ ,  $F_F$  e  $R_\infty$  e sujeitando-as às mesmas restrições, obteve-se sempre a mesma solução para os parâmetros que conduziram ao ajuste ótimo, em cada um dos casos, podendo afirmar-se que o modelo está bem condicionado.

Uma primeira análise aos resultados do ajuste diz logo respeito à escolha do próprio modelo, no que toca à inclusão do parâmetro  $R_\infty$ : os resultados experimentais apresentaram sempre assintotas para valores inferiores à unidade, o que condizia com o conceito de “ultimate recovery” nesses valores (recuperação limite, que ocorria ao fim de um tempo infinito). Sucede que esses valores de “recuperação limite” eram apenas qualitativamente conhecidos, cerca de 80%, 50% e 20%, respetivamente, para o Cu, o Zn e o As; os resultados do ajuste do modelo vieram quantificar esses valores, situando-os, respetivamente, em 80,8%, 51,8% e 18,6%.

A descrição do comportamento cinético da flutuação da calcopirite pode ser expressa da seguinte forma:

- dos 80,8% de calcopirite flutuável, cerca de 6,4% flutua com velocidade elevada, e 74,4% com velocidade lenta;
- o modelo ajustou para a família rápida a velocidade máxima permitida, e, para a família lenta, ajustou uma velocidade 100 vezes inferior;
- embora sem argumentos experimentalmente validáveis, pode admitir-se que a família rápida pode ser representada por partículas de calcopirite bem libertas, de calibres não muito finos e melhor coletadas; a família lenta representará o universo geral de partículas de calcopirite, após o condicionamento ao pH de trabalho e com o coletor escolhido.

Considerando agora a blenda, comparativamente com a calcopirite:

- o modelo ajustou igualmente 2 famílias, de velocidades praticamente iguais às da calcopirite;
- todavia, para uma recuperação limite inferior e, portanto, apenas 3,6% de partículas flutuam a uma velocidade rápida e as restantes 48,2% das partículas flutuam a uma velocidade lenta;
- fisicamente este resultado pode ser expresso por menor tendência à flutuação por parte da blenda que, aliás, era objetivo do ensaio: trabalho a pH alcalino e depressão prévia deste mineral-;
- o facto de o modelo ter ajustado os mesmos valores da velocidade poderá ser indicador de que as condições experimentais não foram suficientes para “desativar” a flutuabilidade da blenda.

Finalmente, os parâmetros cinéticos ajustados para a arsenopirite seguem um figurino diferente:



- o valor da recuperação limite nos 18,6% é um claro indicador de que a flutuação da arsenopirite foi menos eficaz que a dos outros 2 sulfuretos;
- embora com liberdade para ajustar 2 famílias de velocidades diferentes, o modelo conseguiu interpretar os dados experimentais, considerando igual velocidade para essas famílias;
- a velocidade ajustada para a “família única” foi cerca de 58% do valor ajustado para a família lenta evidenciada pela calcopirite e pela blenda;
- todos estes aspetos de cinética da arsenopirite vêm na mesma linha da leitura da recuperação limite – a arsenopirite foi deprimida e o pH alcalino foi escolhido para não ocorrer a flutuação; todavia, esta ainda ocorreu, mas com a cinética em valores claramente inferiores aos da blenda e ainda mais aos da calcopirite.



## 11. Estudo do apuramento

Após o estudo da cinética da flutuação, constatou-se que o teor do concentrado nunca atingiu valores acima de 3% Cu, manifestamente inferior aos resultados obtidos em 2015. No entanto, as conclusões do capítulo que aborda a cinética de flutuação, embora partindo da constatação de que há uma baixa seletividade da flutuação da calcopirite face à blenda e à arsenopirite, mostraram, que há diferenças notórias entre a cinética de flutuação dos três sulfuretos, sendo a cinética de flutuação da blenda menos eficiente que a cinética da calcopirite, e a cinética da arsenopirite menos eficiente que a blenda.

Deste modo, iniciou-se uma pesquisa para definir as condições experimentais que conduzissem ao apuramento do concentrado de cobre, uma vez que as cinéticas distintas pareciam suportar essa hipótese. Estes ensaios foram realizados, naturalmente, em dois ou mais estágios, conforme descrito nos diagramas da Figura 36 e Figura 39.

### 11.1 Ensaio com 1 estágio de Apuramento

Do esquema de ensaio (patente no diagrama da Figura 36) consta um Desengrossamento seguido de Reclamação após um reforço do condicionamento para melhorar a recuperação global. O teste de Apuramento foi realizado com apenas 1 estágio, sendo alimentado com a mistura dos concentrados de Desengrossamento e Reclamação.

Para o efeito utilizaram-se 2 kg de amostra de forma a obter massa suficiente de pré-concentrado para apurar. Os reagentes foram os mesmos e na mesma quantidade que o melhor ensaio da 3ª Fase. O procedimento aplicado foi o seguinte:

- Ajuste do pH = 10 através da adição de cal;
- Adição dos reagentes;
- Procedeu-se à aerização para dar início à flutuação;
- Na fase de Desengrossamento recolheram-se espumas durante 4 minutos na célula Leeds;
- Novo ajuste do pH e nova adição dos reagentes;
- Na fase de Reclamação recolheram-se espumas durante mais 4 minutos;
- O afundado da Reclamação é o Estéril Final
- Juntaram-se os dois pré concentrados para prosseguir com o Apuramento na célula Denver;
- No Apuramento recolheram-se espumas durante 1 minuto de espumas que foram designadas como 1º Concentrado de Apuramento;

- O afundado do Apuramento foi designado como 2º Concentrado de Apuramento;

*Nota: Desengrossamento inicial e reclamação foram realizados numa célula Leeds; apuramentos foram realizados numa célula Denver.*

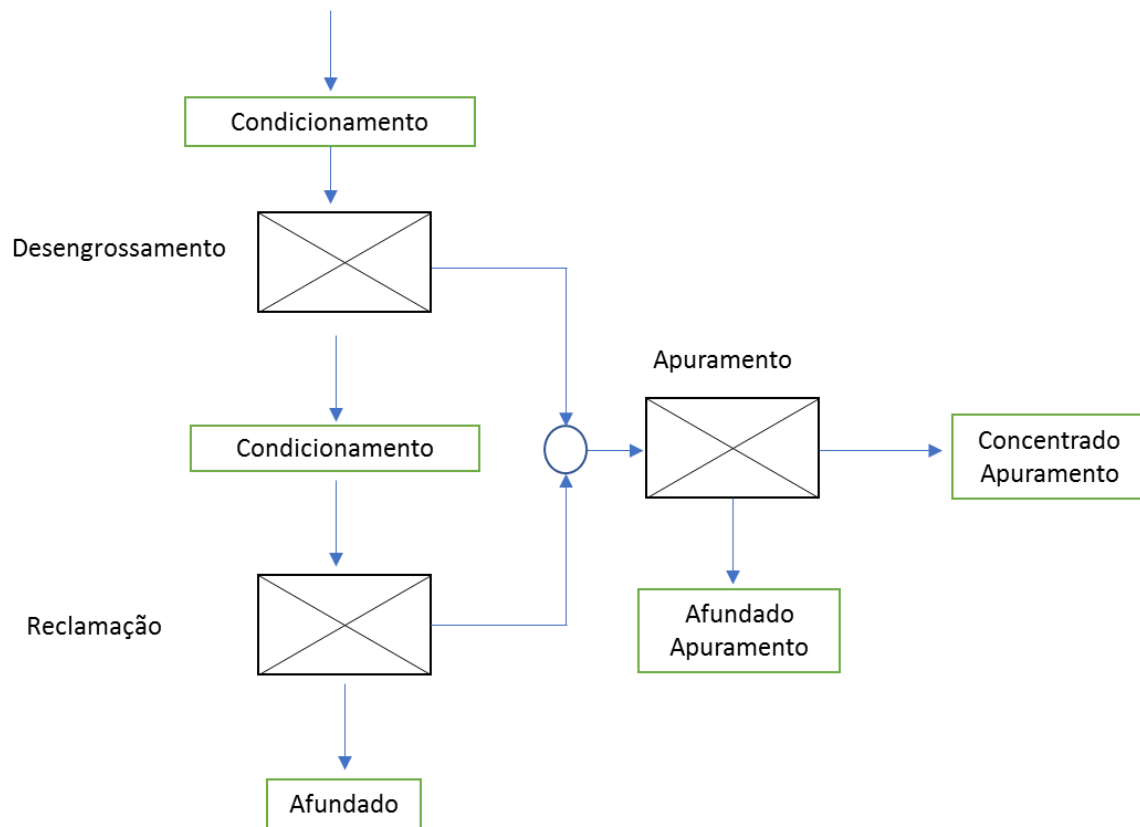


Figura 36 Esquema dos ensaios de Flutuação com um estágio de apuramento.

Sendo:

Desengrossamento - etapa inicial da flutuação, recebe o material da alimentação e produz um concentrado provisório ou, um concentrado definitivo no caso de não haver etapas posteriores;

Reclamação - recebe o afundado do desengrosso e produz os estéreis finais da flutuação;

Apuramento – etapa final da flutuação, produz o concentrado final.

Na Figura 37 é possível observar fotografias obtidas na realização dos ensaios descritos.



Figura 37 Imagens tiradas durante o ensaio de apuramento com 1 estágio de apuramento

Deve notar-se que, nesta fase do estudo, o teor de Cu no concentrado passou a ser o parâmetro mais importante, deixando o controlo do parâmetro Recuperação entregue ao estágio de Reclamação, cujos concentrados são apurados conjuntamente com os do Desengrossamento.

Embora não seja muito evidente nas fotos da Figura 37, existe variação de cor entre as espumas do Desengrossamento, da Reclamação e do Apuramento, estas mais escuras que as anteriores, verificando-se, contudo, que com o tempo, a cor inicialmente mais escura e levemente “metálica”, em pouco tempo torna-se mais clara, indicando esgotamento da disponibilidade de material em condições de flutuar.

Os resultados experimentais obtidos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 Síntese dos resultados dos ensaios com um estágio de apuramento

			Cu		Zn		As		
			Rp	Teor	Rec	Teor	Rec	Teor	Rec
Pn16	1º Conc Apuramento	1,05%	4,05%	19,75%	3,50%	6,57%	4,13%	1,44%	
	Afundado Apuramento	3,16%	1,85%	27,07%	2,35%	13,24%	6,24%	6,52%	
	Concentrado Desengrossamento+Reclamação	4,22%	2,40%	46,82%	2,64%	19,81%	5,71%	7,95%	
	Afundado	95,78%	0,12%	53,18%	0,47%	80,19%	2,91%	92,05%	
	Alimentação (calc)	100,00%	0,22%		0,56%		3,03%		
Pn17	1º Conc Apuramento	0,75%	5,96%	20,20%	3,65%	4,96%	4,65%	1,14%	
	Afundado Apuramento	2,50%	2,02%	22,83%	2,37%	10,73%	6,68%	5,45%	
	Concentrado Desengrosso+Reclamação	3,24%	2,93%	43,03%	2,67%	15,69%	6,21%	6,59%	
	Afundado	96,76%	0,13%	56,97%	0,48%	84,31%	2,95%	93,41%	
	Alimentação (calc)	100,00%	0,22%		0,55%		3,06%		

valor calculado

*Nota: O valor de lamas extraído por desenlameamento foi de 30%*

Estes resultados podem ser graficamente apreciados na representação de Mayer e no gráfico Teor vs Recuperação (Figura 38), onde também se observam os resultados do melhor ensaio da 3ª fase (Pn22), anteriormente reportado.

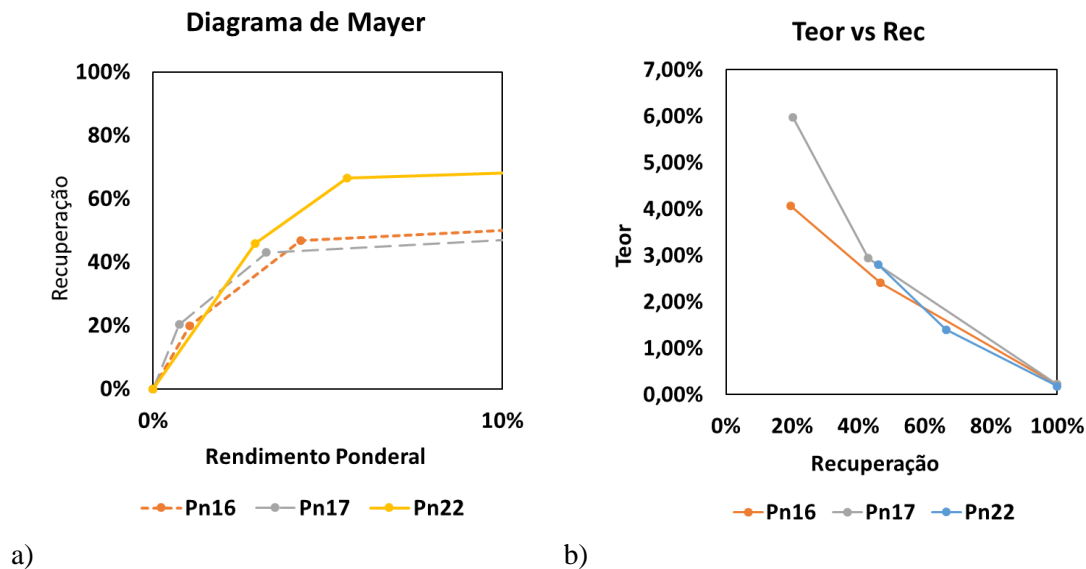


Figura 38 Análise dos resultados da fase com 1 apuramento e o melhor ensaio das fases anteriores: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação

Uma primeira observação dos resultados permite verificar que é possível alcançar teores de Apuramento de 4% e 6% Cu, respetivamente nos ensaios Pn16 e Pn17, valores sensivelmente melhores que os anteriormente obtidos, todavia ainda muito distantes dos valores obtidos em estudos anteriores.

Observando a evolução do teor de cobre, em termos de Relação de Concentração – razão entre o teor do concentrado e o teor da alimentação – verifica-se que o incremento do teor de cobre no estágio Desengrossamento + Reclamação foi de 10,9 e 13,3, respetivamente nos testes Pn16 e Pn17, enquanto que essas mesmas relações, no estágio de Apuramento, baixaram para 1,7 e 2,0. Este indicador aponta para uma baixa eficiência técnica do Apuramento.

Face a estes resultados, decidiu-se repetir o ensaio, mas agora realizando 2 Apuramentos sucessivos para confirmar se as Relações de Concentração se mantinham, ou se os aumentos sucessivos do teor de partida teriam um efeito benéfico na seletividade de flutuação.

## 11.2 Ensaio com 2 estágios de Apuramento

Numa segunda fase do estudo decidiu-se, então, realizar o Apuramento em 2 estágios sucessivos, tal como representado na Figura 39. O procedimento seguido foi similar ao anterior, tendo sido recolhidas as espumas do 2º Apuramento durante mais 1 minuto

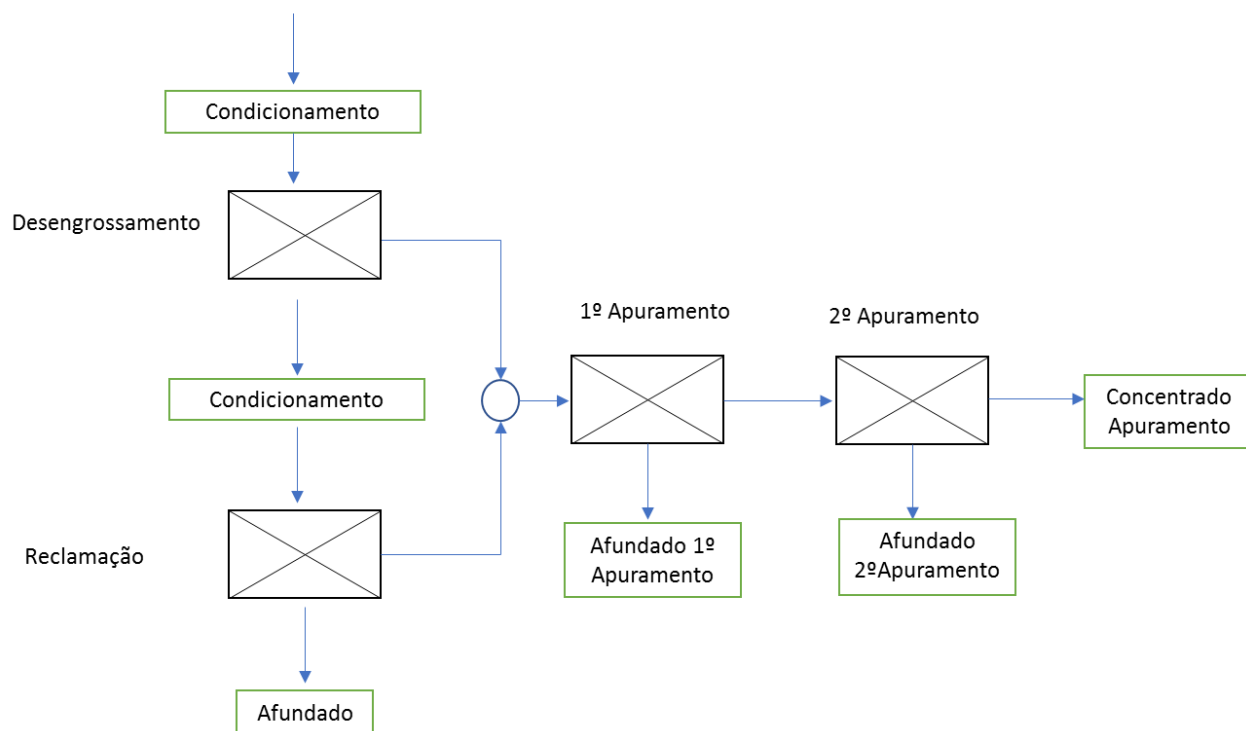


Figura 39 Esquema dos ensaios de flutuação com 2 apuramentos.

Os resultados experimentais obtidos são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 Síntese dos resultados obtidos com dois estágios de apuramento

		Rp	Cu		Zn		As	
			Teor	Rec	Teor	Rec	Teor	Rec
Pn18	Conc 1º Apuramento	3,44%	2,62%	59,68%	3,29%	30,85%	5,46%	5,99%
	Afundado 1º Apuramento	4,15%	0,64%	17,65%	1,32%	14,91%	7,36%	9,75%
	Conc 2º Apuramento	1,69%	3,95%	43,92%	4,05%	18,53%	4,08%	2,19%
	Afundado 2º Apuramento	1,76%	1,36%	15,76%	2,58%	12,32%	6,79%	3,80%
	Concentrado do Desengrossamento+Reclamação	7,60%	1,54%	77,33%	1,73%	35,71%	6,50%	15,74%
	Afundado	92,40%	0,03%	22,67%		64,29%	2,86%	84,26%
	Alimentação	100,00%	0,15%		0,37%		3,14%	
Pn19	Conc 1º Apuramento	1,28%	3,36%	27,51%	3,52%	11,17%	3,62%	1,41%
	Afundado 1º Apuramento	3,08%	1,68%	33,20%	2,25%	17,21%	5,26%	4,95%
	Conc 2º Apuramento	0,65%	4,46%	18,63%	3,83%	6,19%	2,24%	0,45%
	Afundado 2º Apuramento	0,63%	2,21%	8,88%	3,20%	4,98%	5,06%	0,97%
	Concentrado do Desengrossamento+Reclamação	4,35%	2,17%	60,72%	2,62%	28,38%	4,78%	6,36%
	Afundado	95,65%	0,06%	39,28%	0,30%	71,62%	3,20%	93,64%
	Alimentação		0,16%		0,40%		3,27%	

Valor calculado

Tal como no capítulo anterior, os resultados podem ser graficamente apreciados na representação de Mayer e no gráfico Teor vs Recuperação, sobrepostos aos do melhor ensaio da 3ª fase (Pn22) e aos dos ensaios Pn16 e Pn17 do Apuramento com 1 estágio.

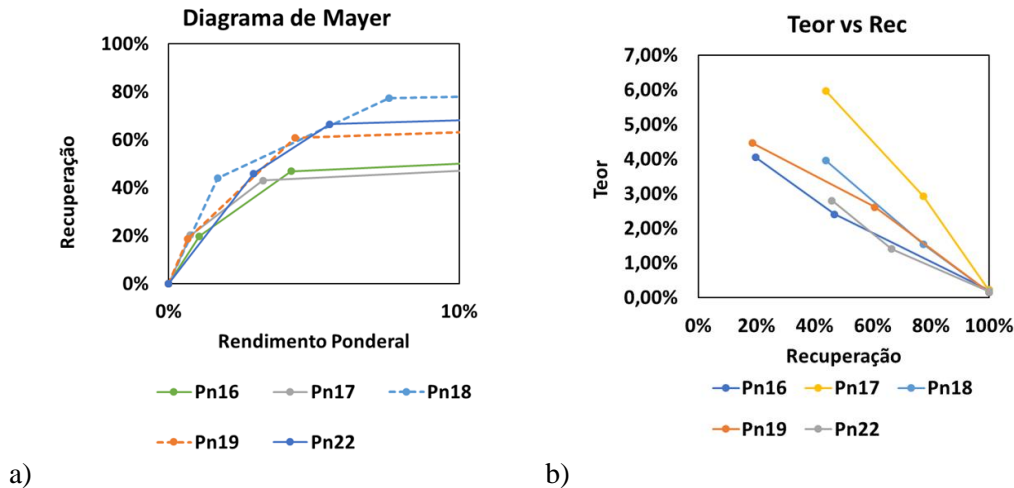


Figura 40 Análise dos resultados dos ensaios com 1 e 2 estágios de apuramento e o melhor ensaios das fases anteriores: a) Diagrama de Mayer; b) Teor vs Recuperação

A observação dos resultados mostra que os ganhos em teor de cobre, em valor absoluto, são muito reduzidos nos sucessivos apuramentos. Inclusive, comparando com o ensaio de apenas 1 estágio de Apuramento, não foram observados ganhos (no ensaio Pn18 até se verificou um decréscimo). Uma parte da justificação pode residir no facto de os teores de partida serem ligeiramente inferiores. Observando agora a evolução do teor de cobre pelo lado da Relação de Concentração, verifica-se que o incremento do teor de cobre no estágio Desengrossamento+Reclamação se manteve na mesma ordem de grandeza (13,5 e 10,3) e que, nos Apuramentos sucessivos esse relação se manteve na gama em torno de 1,5, mostrando, inclusive, um ligeiro decréscimo no 2º estágio, não se confirmando a hipótese inicial sobre o impacto do aumento sucessivo do teor inicial na seletividade.

### 11.3 Conclusões do estágio de Apuramento

Os resultados obtidos no estudo da fase de Apuramento permitiram obter as seguintes conclusões:

- Não foi possível obter no concentrado final teores superiores a 5,96% Cu;
- Para essa limitação terá contribuído, significativamente, a baixa eficiência da depressão da blenda e da arsenopirite, mesmo usando um depressor adequado à depressão desses sulfuretos e trabalhando numa gama de pH inibidora da sua flutuabilidade;



- Contudo, não se pode esquecer que o teor da amostra ensaiada é diferente dos teores de partida reportados em estudos anteriores, em que foram obtidos concentrados substancialmente mais ricos, facto que é, também, penalizador da seletividade do processo de flutuação por espumas;
- Um facto que deve ser tido em conta é que, na fase de apuramento, o teor em Zn acompanha a subida do teor de Cu, mas o As evidenciou uma ligeira tendência inversa, o que é um indicador de que o apuramento foi mais seletivo para esse mineral;
- A análise dos resultados na perspetiva da Relação de Concentração, permite concluir que, no estágio de Desengrossamento, são possíveis Relações de Concentração acima de 10, mas nos Apuramentos essa relação baixa drasticamente para valores inferiores a 2, situação que desfavorece o incremento do teor em cobre do concentrado até aos valores conseguidos em estudos anteriores.



## 12. Considerações finais

Uma reflexão sobre os resultados alcançados até esta fase da investigação mostrou que as recuperações de cobre nos concentrados foram semelhantes aos dos resultados de estudos anteriores, mas os teores de cobre são bastante inferiores.

Uma razão que justificava a dificuldade em aumentar o teor de cobre era a constante presença de zinco e arsénio no concentrado final, o que apontava para problemas de seletividade da flutuação. No entanto, os estudos cinéticos mostraram de uma forma quantitativa e clara que havia diferenças em termos de cinética no comportamento dos três sulfuretos durante a flutuação.

Assim, com os resultados dos estudos cinéticos decidiu-se colocar uma última questão: sabe-se que o sistema mineral é muito complexo, constituído por partículas finas, e por isso com elevada superfície específica, com bastantes sulfuretos na sua composição. Uma vez que estes sulfuretos permaneceram durante vários anos em meio aquoso de pH ácido (4-4,5), será possível que alguma das variáveis físico-químicas do sistema mineral esteja a prejudicar a seletividade do processo?

Para responder à questão anterior, foi necessário efetuar novos ensaios experimentais, mas a subamostra tinha sido esgotada nos ensaios anteriores. Foi necessário preparar uma nova subamostra recolhida da amostra enviada pela empresa em 2016, repetindo o mesmo procedimento descrito no capítulo 6. Verificou-se que esta amostra apresentava um aspeto diferente da inicial, especialmente no que diz respeito à sua cor. Foram realizados alguns ensaios de flutuação utilizando as condições operatórias do melhor ensaio das fases anteriores (Pn22), tendo-se encontrado comportamentos completamente distintos, principalmente no que diz respeito à formação de espumas.

Uma possível explicação para este fenómeno poderá ser a diminuição do teor em água da amostra e a sua exposição ao ar, contrastando significativamente com as condições a que o material esteve submetido durante uma década no interior da escombreira (sem ar e em meio aquoso ácido, mas sem renovação de água, portanto, saturado).

Na Figura 41 é observável a diferença de cor da mesma amostra em períodos de tempo diferentes: na primeira abertura do bidão (esquerda), e quando o bidão foi de novo aberto ao fim de alguns meses.



*Figura 41 Amostra inicial desenlameada; Amostra ao fim de 3 meses desenlameada— possível verificar a oxidação da amostra*

A primeira hipótese para a explicação deste fenómeno poderá ser uma extraordinária oxidação dos sulfuretos. No entanto, esta hipótese é assumida com algumas reservas pois tudo isto ocorreu num curto intervalo de tempo (3 meses).

A alteração da magnetite presente na rocha encaixante poderá originar a formação de óxidos de ferro que colocaram em causa o processo de flutuação, provocando o consumo elevado de reagentes, e cobrindo as superfícies dos outros minerais, mascarando-os e tornando a flutuação menos seletiva.

Para a continuidade dos estudos que se pretendia desenvolver, foi recebida uma nova amostra cedida pela empresa Almonty, supostamente semelhante à inicialmente recebida. Esta nova amostra foi extraída de um bidão, que se encontrava fechado desde o momento em que a amostra foi recolhida *in situ*, conservando a humidade original. Após o processo de preparação, logo se constatou que a amostra tinha o aspeto da amostra inicialmente testada.

Procedeu-se em seguida a um ensaio exploratório de flutuação, aplicando as condições operatórias referentes ao ensaio Pn22. De imediato se verificou um comportamento distinto, tendo sido necessário otimizar novamente o processo de flutuação para esta amostra, nomeadamente no que diz respeito à dosagem de coletor e à adição de espumante, tendo-se chegado às seguintes condições para obtenção de resultados similares aos do ensaio de referência Pn22:

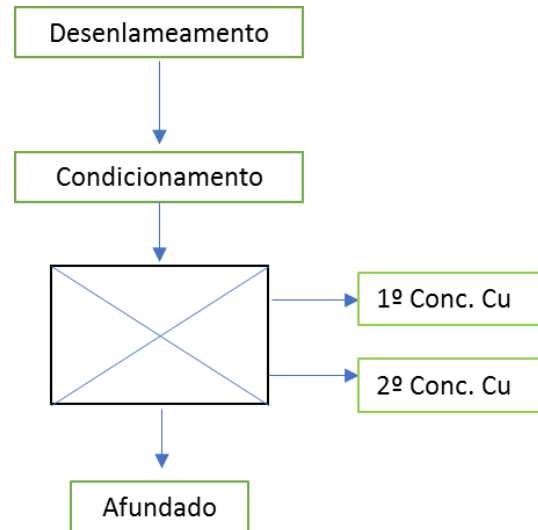
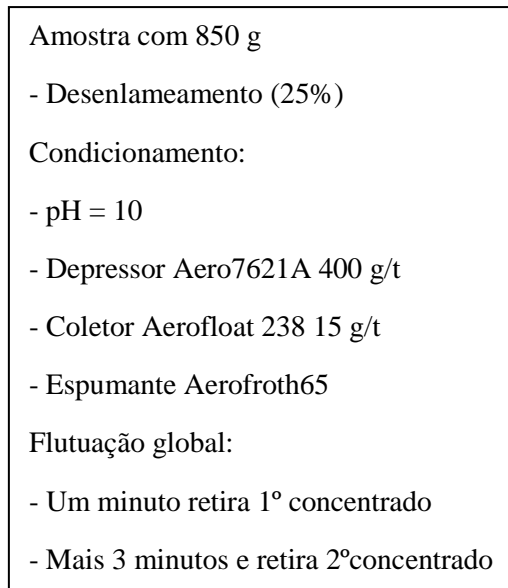


Figura 42 Esquema dos ensaios de flutuação com nova amostra

*Nota: Relativamente ao ensaio de referência, o Pn22, os ensaios seguintes foram realizados com a substituição do coletor Aerophine 3418 A pelo coletor Aerofloat 238 para minerais oxidados.*

Esta situação, resultante do tratamento de duas amostras recolhidas na barragem de lamas em condições semelhantes, nomeadamente em profundidade, mas em locais distintos, aponta para que a barragem de lamas deva ser considerada um sistema complexo com variabilidade espacial, uma vez que as amostras apresentaram comportamentos diferentes na flutuação. Esta variabilidade deve ser tida em conta no planeamento de qualquer projeto de remineração da barragem.

Uma solução possível poderá passar pela diminuição do tempo que decorre entre a extração e a entrega do material à unidade de flutuação. É admissível que o mesmo se encontre com um certo grau de estabilização, uma vez que permaneceu na barragem durante um longo período de tempo. A remoção do mesmo vai desencadear um processo de instabilização físico-químico que deverá ser limitado para diminuir os efeitos de alteração que foram detetados nesta fase do trabalho

## 12.1 Possível influência do elevado grau de oxidação dos sulfuretos

As constatações acima referidas vieram confirmar que o comportamento das amostras durante o processo de flutuação pode estar relacionado com alterações físico-químicas que afetam a superfície dos minerais, em particular dos sulfuretos.

Foi então decidido testar esta nova hipótese, introduzindo no “scrubbing” um forte efeito de atrição (moagem de atrito, introduzindo no reator de “scrubbing” esferas cerâmicas de 1 mm de

diâmetro). Os ensaios conduzidos sobre a amostra previamente preparada nestas novas condições não mostraram melhorias no teor em cobre do concentrado, alcançando teores inferiores a 3 % Cu. Acresce que observação à lupa dos concentrados obtidos permitiu verificar que os sulfuretos apresentavam superfícies razoavelmente limpas, sendo de concluir que os problemas de seletividade não estariam relacionados com oxidações superficiais.

Relativamente às condições de oxidação/redução, foi realizado um estudo bibliográfico dos diagramas de Eh/pH de sistemas minerais com calcopirite, arsenopirite e blenda, com o intuito de verificar as condições de Eh/pH ideais para a flutuação da calcopirite e depressão da arsenopirite (Muzenda, 2011, Vreudoe, 1982). Não tendo sido encontrado na bibliografia um diagrama conjunto desses três sulfuretos, foram usados os diagramas exibidos na Figura 43, Figura 44 e Figura 45 que apresentam, no caso da calcopirite e arsenopirite, uma sobreposição entre o diagrama Eh/pH teórico e os valores de flutuação experimental, e, no caso da blenda apenas os valores teóricos de Eh/pH, tendo sido possível verificar que:

- A calcopirite flutua numa vasta gama de pH, com um Eh a variar entre -0,2 e 0,8 V;
- A blenda também apresenta condições de flutuabilidade numa vasta gama de pH mas com Eh a variar entre -0,9 e 0,1 V;
- No caso da arsenopirite, à medida que o pH se torna alcalino, a gama de Eh ideal para a flutuação é cada vez mais estreita, indicando que pH superior a 10 não é adequado à flutuação da arsenopirite;
- Deste modo, a aplicação de pH entre 10 e 12 parece ser a forma mais eficaz para a depressão da arsenopirite, bastando garantir que o Eh se encontra entre -0,2 e 0,4 V, favorecendo a flutuação da calcopirite.

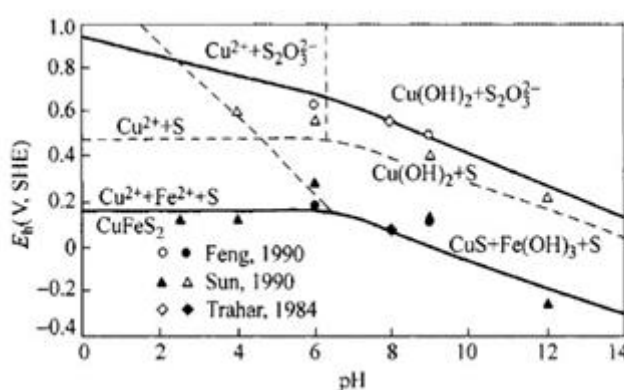


Figura 43 Diagrama Eh -pH para a calcopirite em soluções aquosas com sulfuretos elementares como fase metastável. As linhas sólidas correspondem às espécies dissolvidas a  $10^{-4}$  mol/L. Os pontos projetados mostram os limites superior e inferior da flutuação sem coletores da calcopirite. Fonte: Sun(1990), Feng(1989) e Thahar(1984)

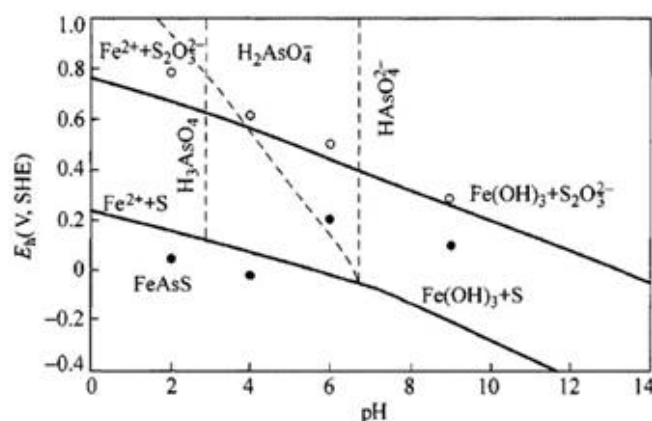


Figura 44 Diagrama Eh-pH para a arsenopirite em soluções aquosas com sulfuretos elementares como fase metastável. As linhas de equilíbrio correspondem às espécies dissolvidas a  $10^{-4}$  mol/L. Os pontos projetados mostram os limites superior e inferior da flutuação sem coletores da arsenopirite (Sun, 1990)

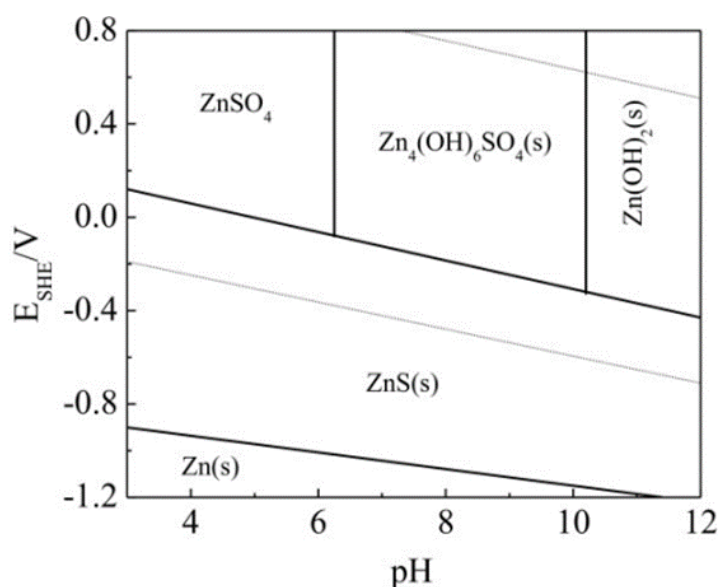


Figura 45 Diagrama Eh-pH para a blenda (Wang, 2011).

Tendo em consideração as melhores condições Eh – pH, foi realizado um novo ensaio: o controlo do pH continuou a ser efetuado com adição de cal e, admitindo que o Eh da polpa esteja normalmente em valores elevados (denunciados pela dificuldade em manter o pH em valores acima de 10), foi pela primeira vez utilizado um reagente redutor (Sulfito de Sódio), tentando aproximar as condições favoráveis à flutuação da calcopirite mas penalizadoras da flutuação da arsenopirite e da blenda.

Assim, o ensaio Pn30 foi realizado a pH = 11,5 com adição de cal, seguida da adição contínua de sulfito até que o pH deixasse de baixar, significando que foram atingidos os limites inferiores do campo de estabilidade química da polpa e, por isso, menos oxidante. Durante a flutuação, com a entrada de ar, a polpa oxidará novamente, subindo ligeiramente o Eh, esperando-se que a

flutuação ocorra dentro dos limites de estabilidade da calcopirite (Eh próximo de -0.2V). Notar que não tivemos ao dispor condições de medição experimental do Eh.

Neste ensaio foram recolhidos dois concentrados: um concentrado durante o primeiro 1 minuto, e um concentrado nos 3 minutos seguintes.

Tabela 23 Síntese dos resultados do ensaio com adição de sulfito

	Rp	Cu		Zn		As	
		Teor	Rec	Teor	Rec	Teor	Rec
1º Conc	2,84%	3,50%	52,93%	6,00%	17,70%	8,80%	7,00%
2º Conc	3,34%	1,10%	19,57%	3,90%	13,50%	10,10%	9,40%
Pn30 Acumulado 1º+2º	6,19%	2,20%	72,50%	4,86%	31,19%	9,50%	16,38%
Afundado	93,81%	0,06%	27,50%	0,71%	68,81%	3,20%	83,62%
Alimentação	100,00%	0,19%		0,97%		3,59%	

Valor calculado

Como se observa Tabela 23, Ensaio Pn30, o efeito de adição de sulfito, embora a flutuação tendo sido realizada em melhores condições de depressão da arsenopirite e da blenda, tal não se traduziu na redução dos teores de As e Zn nem no consequente aumento do teor em Cu.

## 12.2 Possível influência de um excesso de iões metálicos na polpa

Perante a dificuldade em encontrar condições que permitissem a obtenção de um concentrado de cobre de teor elevado, e ainda existindo muitas dúvidas sobre a influência das condições físico-químicas da polpa no processo, efetuou-se uma pesquisa bibliográfica (Ekmekçi et al., 2004, Owusu, 2014) que apontou para a possibilidade de iões cobre resultantes do processo de oxidação, revestirem a superfície dos outros minerais, conferindo-lhes condições de flutuação semelhantes à da calcopirite. Tendo ainda presente que a primeira amostra recebida oxidou durante a diminuição da humidade presente na mesma, libertando grande quantidade de iões ferro, colocou-se a hipótese de o efeito da presença desses dois iões ser cumulativo e penalizador da seletividade de flutuação da calcopirite face à arsenopirite (FeAsS) e à blenda ((Zn,Fe)S), ambos sulfuretos com ferro na sua molécula: 34,30% de Fe na arsenopirite e 2,88% na blenda.

Nesse sentido foi realizado um novo teste (Pn31) em que, para além da etapa de “scrubbing”, foi adicionado um reagente condicionador da polpa, no caso EDTA (ácido etilenodiaminotetracético ligante hexadentado) cuja principal função é complexar iões metálicos dissolvidos na polpa, de modo a ficarem sequestrados e, portanto, deixando de intervir no processo.

Os resultados apresentados na Tabela 24 não comprovaram qualquer efeito positivo da adição do agente complexante, uma vez que, mesmo com um estágio de apuramento, não foi possível subir



o teor em cobre acima de 2,8% Cu, mantendo-se os teores em zinco e arsénio nos mesmos níveis de ensaios anteriores.

Tabela 24 Síntese dos resultados obtidos no ensaio de flutuação com adição de EDTA e "scrubbing"

	Rp	Cu		Zn		As	
		Teor	Rec	Teor	Rec	Teor	Rec
1ª Conc Apuramento	1,89%	2,80%	30,53%	9,00%	23,32%	10,30%	5,76%
Afundado do apuramento	5,84%	1,30%	43,81%	5,20%	41,64%	8,70%	15,04%
Pn31 Concentrado do Desengrossamento	7,73%	1,67%	74,34%	6,13%	64,96%	9,09%	20,80%
Afundado	92,27%	0,05%	25,66%	0,28%	35,04%	2,90%	79,20%
Alimentação	100,00%	0,17%		0,73%		3,38%	

Valor calculado

No diagrama de Mayer da Figura 46 sobrepuseram-se os ensaios Pn30 e Pn31 com o ensaio de referência Pn22, concluindo que a introdução dos dois tipos de controlo sobre as condições físico-química da polpa não se traduziu em qualquer melhoria da seletividade da flutuação.

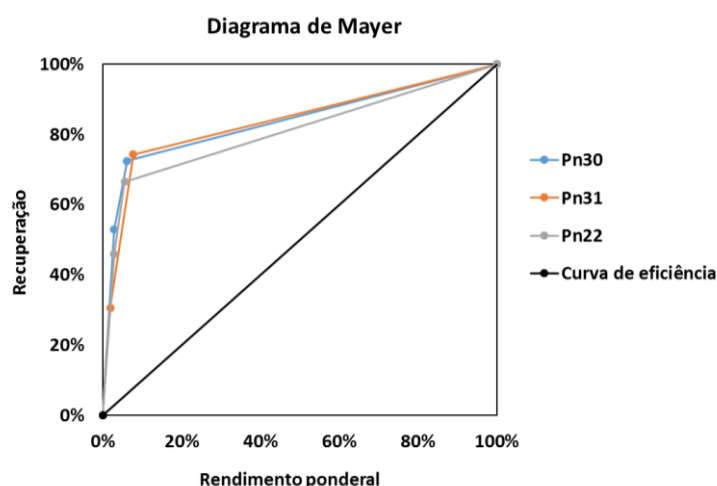


Figura 46 Diagrama de Mayer dos ensaios finais

Deste modo, parece ficar claro que as ineficiências da flutuação não estão relacionadas com campos de estabilidade dos minerais no diagrama Eh/pH, pois a variação do Eh através da adição de sulfito não provocou alterações significativas no processo. Da mesma forma ficou esclarecido que a oxidação superficial dos sulfuretos não é também a responsável pela baixa seletividade da flutuação visto que a aplicação de um estágio de "scrubbing" com atrição não provocou melhorias no rendimento do processo.

De facto, a problemática discutida neste capítulo necessita de estudos complementares, nomeadamente no que diz respeito à medição do Eh durante os ensaios de flutuação, assim como a análise da superfícies dos minerais, de modo a investigar as razões que impossibilitam a obtenção de concentrados de elevado teor em cobre, nomeadamente o relacionamento com o potencial eletroquímico da polpa e a oxidação superficial dos sulfuretos. É importante destacar

que estas dificuldades foram também encontradas por outros parceiros envolvidos no projeto NewOres, nomeadamente a equipa da Universidade de Lorraine (França). Esta equipa optou por otimizar o processo de flutuação no sentido de maximizar a recuperação de cobre, conduzindo os ensaios em condições de pH menos alcalinas, tendo obtido recuperação ligeiramente acima dos valores obtidos neste trabalho, mas com concentrados de teor inferior.

## 13. Conclusões e perspetivas para trabalhos futuros

A realização desta dissertação contribuiu de forma preponderante para a revisão da problemática da remineração dos estéreis armazenados na barragem de lamas 2A da mina da Panasqueira, na perspetiva da recuperação do cobre.

É certo que estudos anteriores não se dedicaram apenas à recuperação de cobre, mas também do estanho e tungsténio; contudo, as problemáticas surgidas na evolução deste projeto no que diz respeito à recuperação do cobre, acabaram por ocupar a totalidade do tempo disponível para a sua execução.

Em termos de resultados finais, estes estão longe de serem um sucesso, tanto mais que alguns estudos anteriores, nomeadamente o realizado pela equipa do LNEG em 2015, apontaram para resultados finais mais animadores.

No entanto, este projeto foi um estudo fundamental, nunca antes realizado, da viabilidade técnica da aplicação da flutuação a materiais armazenados na barragem a profundidades da ordem dos 5m, ou seja, com tempos de envelhecimento muito significativos, enquanto que os estudos anteriores foram realizados com amostras recolhidas próximo da superfície da barragem e sobre os chamados estéreis de produção corrente (Relatório do projeto Europeu de 1993 - MA2M-0034, Relatório interno do LNEG para a BERALT - 2015). Já em relatórios de estudos anteriores ficou provado que os estéreis de produção corrente apresentavam sempre melhor comportamento que os materiais de escombreira mais envelhecidos. No caso do trabalho reportado nesta dissertação, as amostras estudadas apresentavam idades de envelhecimento em escombreira de lamas muito superiores, provavelmente acima ou próximas dos 10 anos, não sendo de estranhar que os desempenhos verificados tenham ficado aquém dessas expetativas anteriores.

Assim, pode estabelecer-se o seguinte quadro final de conclusões:

1. Por flutuação em espumas é possível atingir recuperações de cobre, a partir de amostras com longo tempo de envelhecimento em barragem de lamas, na ordem de 80%, valor semelhante aos resultados anteriormente obtidos;
2. Contudo, a flutuação não se mostrou suficientemente seletiva para se obterem concentrados com teores de cobre superiores a 6%, e com a agravante de obter teores de zinco e de arsénio na ordem de 3% e 5%, respetivamente;
3. A dificuldade em demonstrar que podem ser atingidos teores de cobre mais próximos de valores comerciáveis, é um fator negativo para a perspetiva económica do investimento numa unidade industrial de tratamento. Este obstáculo não dá garantias suficientes de que esses concentrados possam ser apurados até valores comerciáveis quando enviados

para o atual setor de Flutuação do Cobre da Lavaria da Barroca Grande, aumentando dessa forma a recuperação de cobre e, em consequência, aumentando o benefício económico global;

4. Um outro contributo relevante do presente trabalho foi conseguido com o estudo do desenlameamento e a constatação de que a eliminação de calibres inferiores a  $14\ \mu\text{m}$  é fundamental para o desempenho da flutuação e que essa eliminação corresponde a cerca de 30% do material da escombreira, originando perdas na ordem de 25% de cobre;
5. Uma outra constatação diz respeito à instabilidade físico-química que afeta o sistema mineral depois de este ser retirado das condições de equilíbrio em que se encontrava na escombreira. Será de esperar que o material no interior da escombreira atinja, ao fim de algum tempo, um determinado estado de equilíbrio. Isto porque ao deixar de haver renovação da água intersticial esgota-se a sua capacidade de reação química, pois a concentração de oxigénio diminui drasticamente. Quando o material for extraído para remineração, vai ocorrer a renovação do potencial químico do meio aquoso e, como foi verificado no decorrer do trabalho, ocorre uma oxidação violenta do sistema, com libertação de uma quantidade apreciável de iões metálicos dissolvidos, nomeadamente de ferro. Embora este fenómeno esteja ainda longe de estar interpretado, é possível que esses iões ferro resultem de um processo de oxidação dos minerais constituintes da rocha encaixante que possuem ferro na sua composição. Este fenómeno é bem visível na sucessiva mudança de cor, ao longo do tempo, do rejeitado do Meio Denso, descarregado nas encostas da escombreira. Esta alteração de cor também foi verificada durante o envelhecimento da primeira amostra estudada no laboratório. Caso se venha a confirmar que este fenómeno tem influência na estabilidade físico-química dos materiais da escombreira, o método a utilizar para retoma do material da barragem de lamas (método de exploração da remineração) e envio a uma futura unidade de processamento, bem como o tempo que durar essa transição, devem ser criteriosamente estudados porque podem interferir drasticamente com o desempenho da flutuação;
6. A impossibilidade de obter concentrados com teores em cobre superiores a 6%, cumulativamente com teores em zinco e arsénio acima do desejável, conduziram a um quadro de apreciação muito negativo sobre a seletividade de flutuação. Contudo, os estudos de cinética que foram realizados permitiram demonstrar que, ao contrário do que uma análise superficial dos resultados possa dar a entender, a calcopirite apresenta uma performance superior à da blenda e muito significativamente superior à da arsenopirite. Isto mesmo pode ser constatado na Figura 47 em que se apreciam os resultados da flutuação da calcopirite, blenda e arsenopirite, não em termos de valor absoluto dos teores, mas sim através das respetivas Relações de Concentração, onde é possível

verificar que essas razões relativas à calcopirite são sempre superiores às da blenda e as da arsenopirite. Nos valores finais, a Relação de Concentração da calcopirite é 2,6 vezes maior que a da blenda e 20 vezes maior que a da arsenopirite:

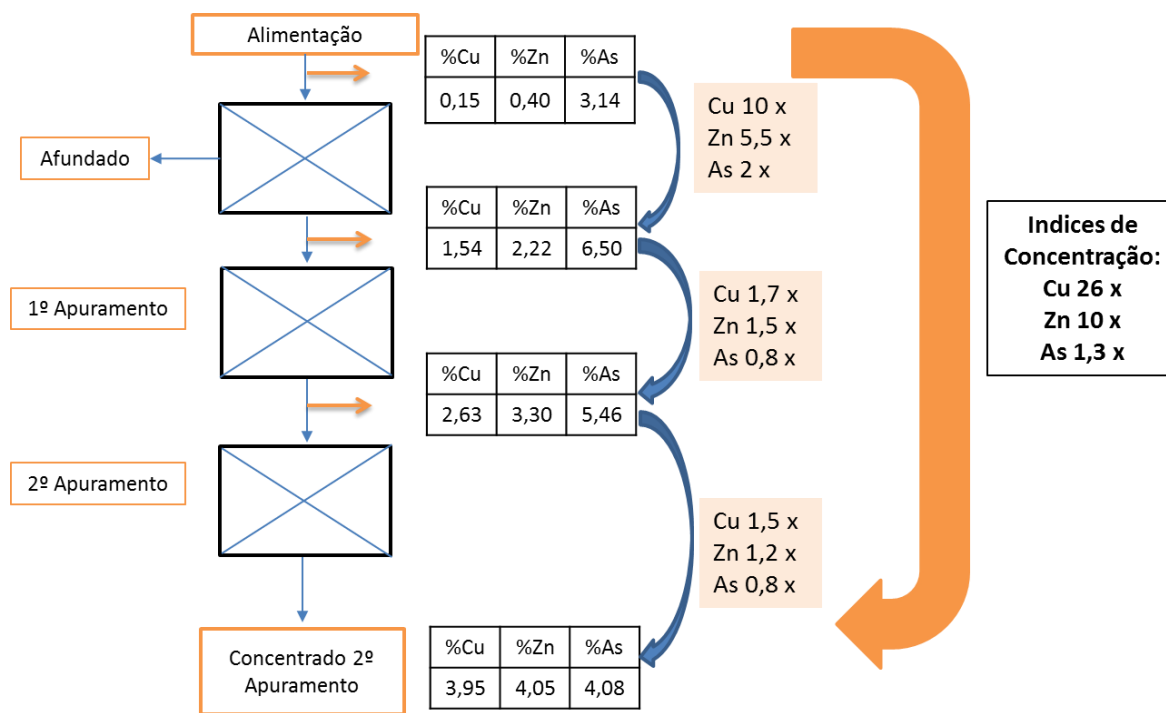


Figura 47 Índices de Concentração obtidos num ensaio de flutuação com dois estágios de apuramento (Pn18)

7. Como provam os resultados apresentados na alínea anterior, a flutuação foi seletiva, mas não o suficiente para se atingirem valores melhores, e assim se provar que é possível aplicar com sucesso o processo de valorização dos materiais da barragem. Uma vez que todas as tentativas de controlar por meios químicos adicionais as condições físico-químicas da polpa em flutuação, descritas no capítulo 13, não foram bem-sucedidas, termina-se este estudo admitindo que o longo tempo de permanência do material na barragem, imerso num meio aquoso ácido e em condições de saturação, tenha promovido uma intensa ativação dos sulfuretos para flutuação, nomeadamente a blenda e a arsenopirite cuja flutuação ocorre melhor em meio ácido. Sendo que apenas alguns minutos de condicionamento em meio alcalino não tenham sido suficientes para reverter esse estado de ativação, dificultando a depressão desses sulfuretos;
8. Em termos de trabalhos futuros, será de continuar a pesquisar formas de promover quimicamente a desativação da blenda e da arsenopirite, quer alterando as condições de oxidação/redução da polpa, quer testando outros depressores com melhor desempenho;

9. Na perspetiva de procurar obter concentrados de teor superior, nomeadamente na gama acima de 15% Cu, tal como reportado por outros estudos, poderá ser benéfico testar o desempenho da Flutuação em Contínuo, aproveitando a estabilização do processo em cada célula através da alimentação contínua, mantendo o teor inicial ao longo do tempo, o que não sucede durante o ensaio *batch*, no qual a polpa empobrece ao longo do tempo.

## 14. Referências Bibliográficas

- Ângulos de contacto, from <http://atriainnovation.com/en/que-es-el-angulo-de-contacto/>, (Dezembro, 2016)
- Botelho, A. (1994). Processamento da volframite contida em estéreis de lamas da Mina da Panasqueira.
- C.E.K (s/data) Flotation Kinetics, University of Liège
- Cortez, L. (s/data). Princípios gerais e métodos de investigação na flutuação de minérios.
- CYTEC (2010). Mining Chemicals Handbook
- Dowling, E., et al. (1985). Model Discrimination in the Flotation of Porphyry Copper Ore.
- Ekmekçi, Z., et al. (2004). Effects of EDTA on selective flotation of sulphide minerals.
- Fuerstenau, M., et al. (1985). Chemistry Flotation, Society of Mining Engineers.
- Garcia-Zuniga, H. (1970). Flotation recovery is an exponential function of time.
- Jowett, A. (1974). Resolution of flotation recovery curves by a difference plot method.
- Kelly, C., et al. (1979). Geologic, fluid inclusions and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal.
- Kelly, E., et al. (1991). Technical note two flotation models: Resolution of a conflict
- Kramer, A., et al. (2012). Surface tension measurement for optimization of flotation control.
- Machado Leite. (1986). Fragmentação e Classificação de Rochas e Minérios. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Machado Leite. (1989). Concentração de Minérios: Flutuação. Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- Muzenda, E. (2011). Effect of pH on the Recovery and Grade of Base Metal Sulphides (PGMs) by Flotation.
- Neto, E. (2012). Flotação.

Neiva, J. (1944). Jazigos portugueses de cassiterite e de volframite. *Comum. Serv. Geol. Portugal.*, 25, 251pp.

Owusu, C. (2014). Improving chalcopyrite mineral flotation selectivity against pyrite through pulp aeration/Eh control after regrinding in IsaMill, University of South Australia. *Doutor.*

Pita, F. (2000). Processamento por flutuação do caulino de olho marinho: contribuição para o estudo do fenómeno de arrastamento em flutuação de polpas com partículas de calibre muito fino. *Dissertação de Doutoramento em Engenharia de Minas (Mineração) apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia de Coimbra*

Sampaio, J., et al. (2007). Ensaios de Flotação. *Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais Parte IV - Concentração. CETEM*

Sousa, R. (2014). Estudo da Flutuação de Minérios de Sulfuretos Maciços –Aljustrel. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.*

Thadeu, D. (1951). Geologia do Couto Mineiro da Panasqueira. *Comun.Serv.Geol.Portg.*, 32: 5-64.

Thadeu, D. (1979). Le gisement stannio-wolframifère de Panasqueira (Portugal). *Cronique de la Recherche Minière*, 450: 35-42.

Vreudoe, M. (1982). *Flotation Characteristics of arsenopyrite*, University of British Columbia.

Wang, M., et al. (2011). Surface stoichiometry of zinc sulfide and its effect on the adsorption behaviors of xanthate.

Relatório do projeto Europeu de 1993 - MA2M-0034

Relatório interno do LNEG para a BERALT - 2015



## 15. Anexos

Nas imagens seguintes apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios da 2ª e 3ª fase:

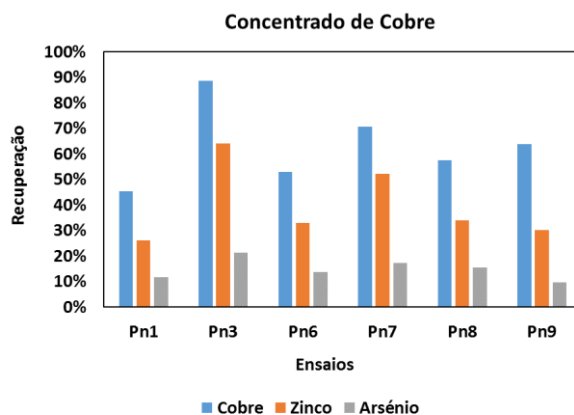


Figura 48 Distribuição de cobre nos diferentes ensaios da 2ª fase

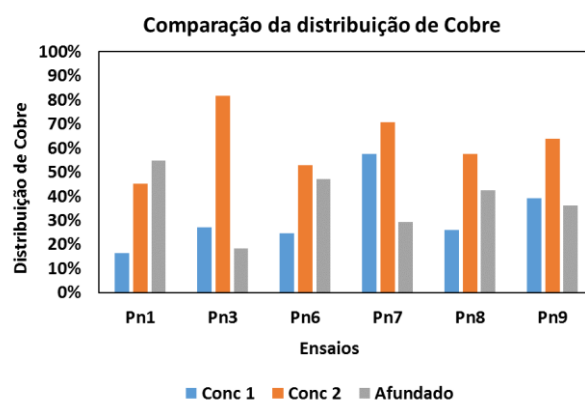


Figura 49- Recuperação de cobre, zinco e arsénio no concentrado acumulado de cobre – 2ª fase

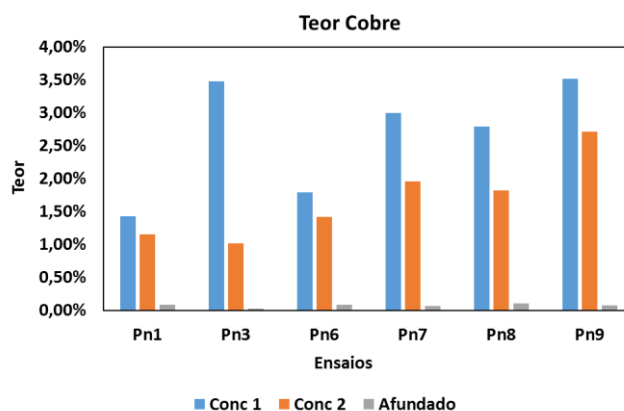


Figura 50 Comparação do teor em cobre obtido nos ensaios da 2ª fase

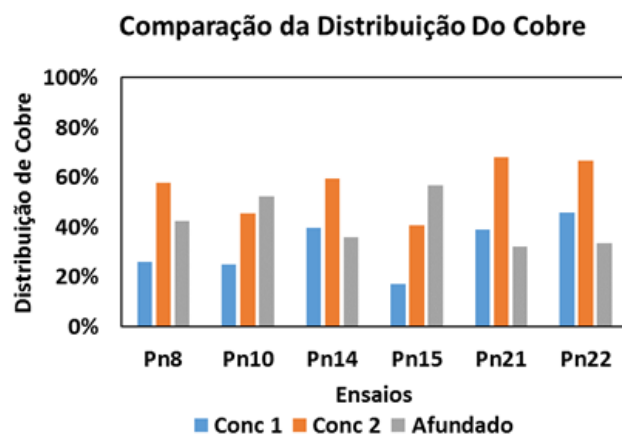


Figura 51 Distribuição de Cobre nos ensaios da 3ª fase

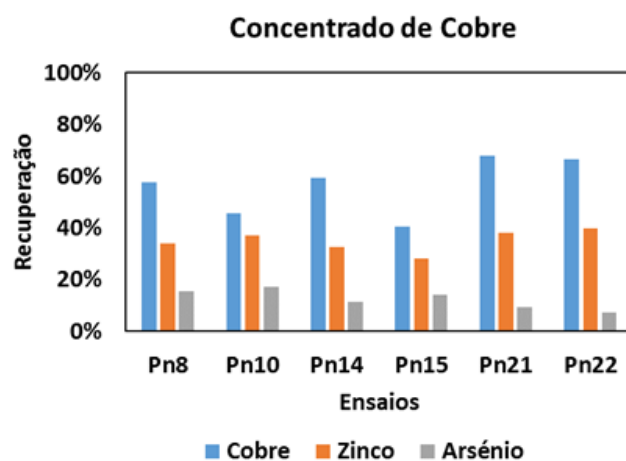


Figura 52 Recuperação de cobre, zinco e arsénio no concentrado acumulado de cobre dos ensaios da 3ª fase

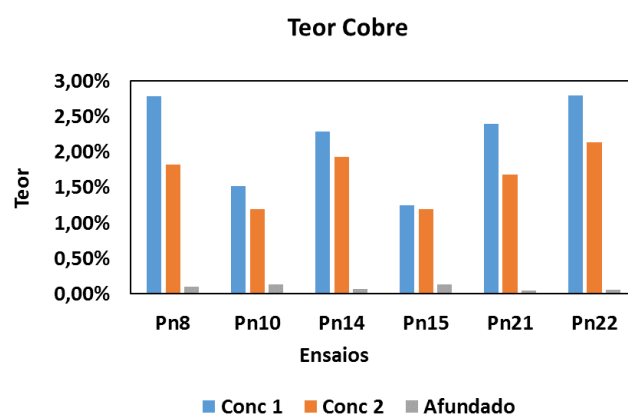


Figura 53 Teor de cobre obtido nos ensaios da 3ª fase

Sendo que:

Conc1 – 1º Concentrado de Cobre obtido na flutuação

Conc2 – Total em cobre obtido pela junção dos dois concentrados de cobre obtidos.

Afundado -Material que fica no afundado: não é flutuado

Nas imagens seguintes apresentam-se em valor percentual a quantidade de lamas extraídas em cada ensaio:

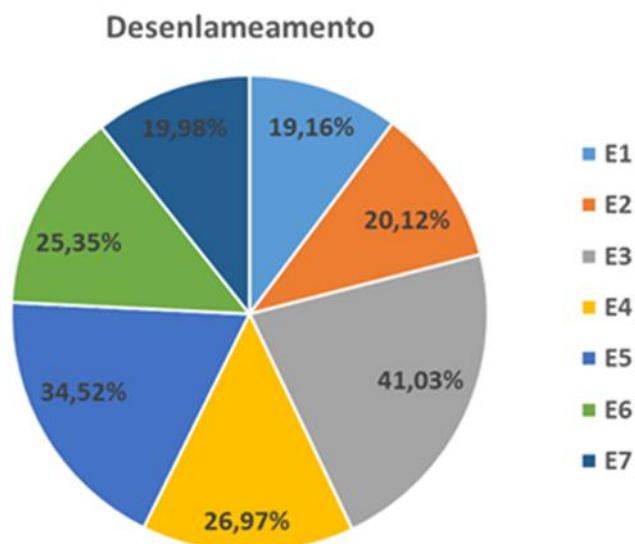


Figura 54 Percentagem de lamas extraída nos ensaios da 1ª fase

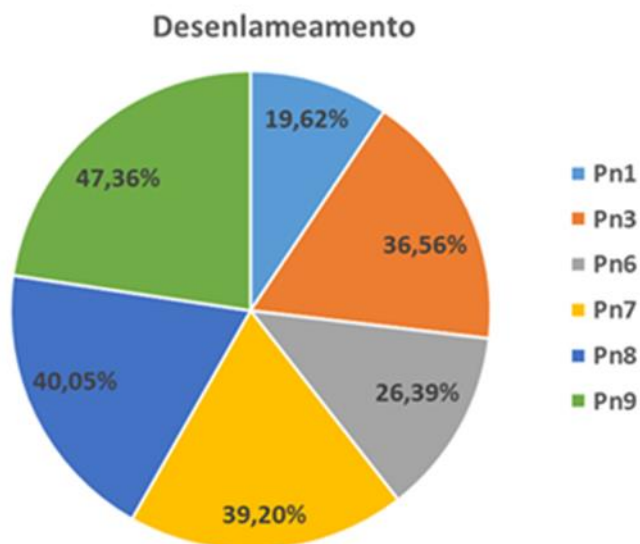


Figura 55 Percentagem de lamas extraída nos ensaios da 2ª fase

Por ultimo apresenta-se um gráfico com as curvas granulométricas obtidas no ensaio realizado com o granulómetro laser.

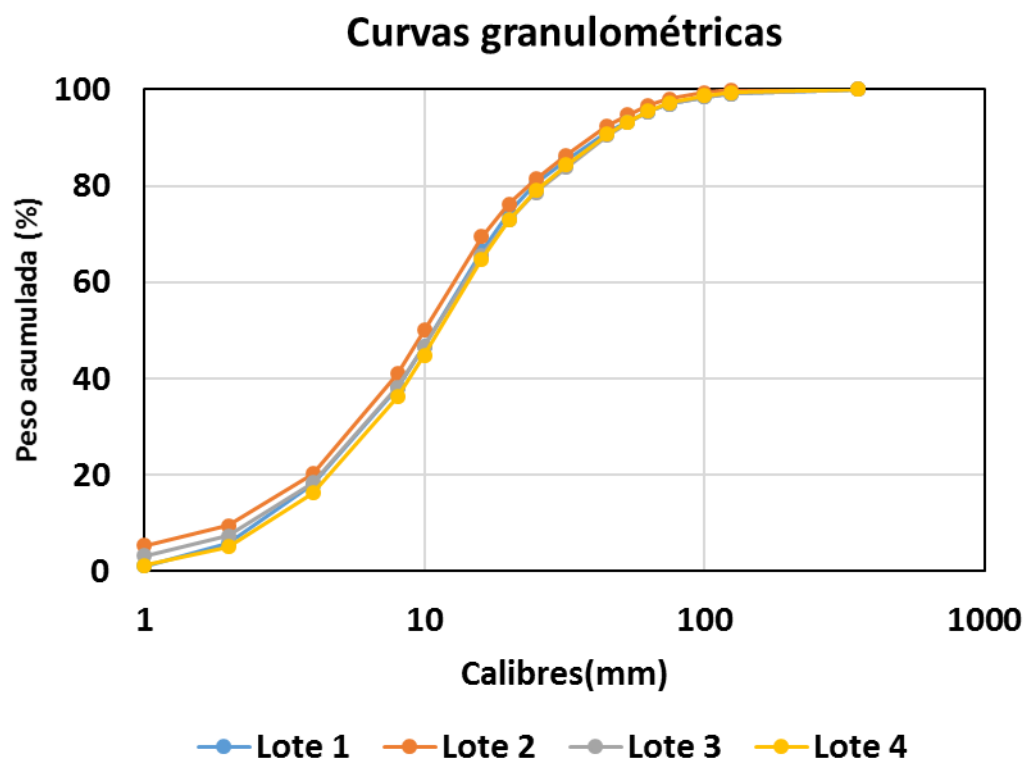


Figura 56 Curvas granulométricas dos 4 lotes analisados no granulómetro laser